

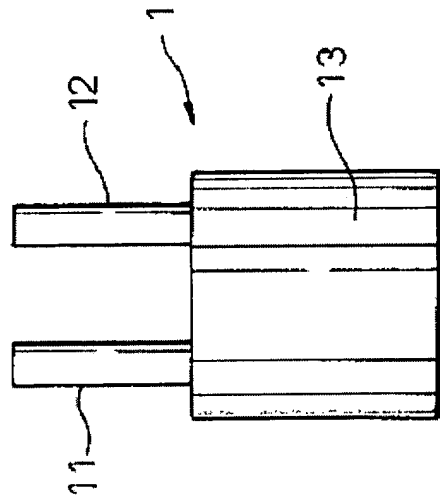
Wide temperature range thermistor especially useful as a temperature sensor for automobile exhaust gas

Patent number: FR2775537
Publication date: 1999-09-03
Inventor: KUZUOKA KAORU; OGATA ITSUHEI; YAMADA NASANORI; YASUDA ETURO
Applicant: DENSO CORP (JP)
Classification:
- **International:** H01C7/04; G01K7/22; C04B35/10; C04B35/101; C04B35/105; C04B35/626; C04B35/64
- **European:** G01K7/22, C04B35/01M, C04B35/117, C04B35/42, C04B35/44, C04B35/624
Application number: FR19990002475 19990226
Priority number(s): JP19980047838 19980227; JP19980047837 19980227; JP19980115421 19980424; JP19990008142 19990114

Abstract of FR2775537

A sintered thermistor body is produced by sintering a powder obtained from a liquid precursor metal compound mixture. An independent claim is also included for a temperature sensor comprising a thermistor produced by the above process, the grain size of the sintered body being less than 1 μ m.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 775 537

②1 N° d'enregistrement national : 99 02475

⑤1 Int Cl⁶ : H 01 C 7/04, G 01 K 7/22, C 04 B 35/10, 35/101, 35/105, 35/626, 35/64

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26.02.99.

③0 Priorité : 27.02.98 JP 04783898; 27.02.98 JP 04783798; 24.04.98 JP 11542198; 14.01.99 JP 00814299.

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 03.09.99 Bulletin 99/35.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : DENSO CORPORATION — JP.

⑦2 Inventeur(s) : OGATA ITSUHEI, YAMADA NASANORI, YASUDA ETURO et KUZUOKA KAORU.

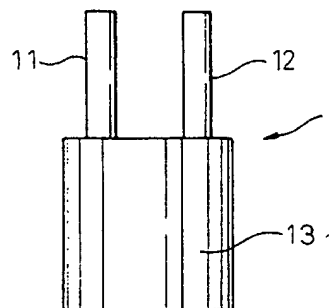
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : NOVAPAT.

⑤4 DISPOSITIF DE THERMISTANCE, METHODE DE FABRICATION D'UN TEL DISPOSITIF ET CAPTEUR DE TEMPERATURE.

⑤7 La présente invention concerne un dispositif de thermistance comportant un corps fritté mixte de (M1M2) O₃. Al₂O₃ consistant en du (M1M2) O₃ et du Al₂O₃, dans lequel M1 est au moins un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi les éléments du Groupe 2A ou du Groupe 3A du Tableau Périodique des Eléments, à l'exception de La, et M2 est au moins un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi les éléments du Groupe 2B, du Groupe 3B, du Groupe 4A, du Groupe 5A, du Groupe 6A, du Groupe 7A ou du Groupe 8 du Tableau Périodique.

Ce type de dispositif de thermistance est particulièrement bien adapté pour les capteurs de températures stables pour des mesures de température entre la température ambiante et 1000°C.



N° de publication européen :
N° de dépôt de la demande :
N° et date du bulletin européen des brevets dans lequel
a été publiée la délivrance :

5

DISPOSITIF DE THERMISTANCE, METHODE DE FABRICATION DE
THERMISTANCES ET CAPTEUR DE TEMPERATURE

10 CONTEXTE DE L'INVENTION

1. Domaine de l'Invention

La présente invention concerne un dispositif de
thermistance qui peut détecter des températures dans la
15 gammé partant de la température ambiante jusqu'à une
haute température d'approximativement 1000°C, c'est-à-
dire un dispositif de thermistance à large gamme, ainsi
qu'une méthode de fabrication d'un tel dispositif de
thermistance, et qui est particulièrement bien adapté
20 pour être utilisé dans un capteur de températures pour
des gaz d'échappement d'automobile.

2. Description de l'art antérieur

Les dispositifs de thermistance pour capteurs de
25 températures sont utilisés pour la mesure de
températures dans la gamme de 400 à 1300°C, c'est-à-dire
des températures médium aux hautes températures, pour la
mesure de températures de gaz d'échappement
d'automobile, des températures de flamme de gaz dans des
30 chaudières à gaz et équivalents, et des températures de
fours chauffants.

La valeur de résistance et le coefficient
résistance-température (dépendance en température de la
valeur de résistance) indiquent les caractéristiques de
35 ce type de dispositif de thermistance. Ici, afin que les
circuits de détection de température qui constituent un

capteur de température correspondent à une gamme de valeur de résistance pratique, la valeur de résistance du dispositif de thermistance est de préférence dans une gamme stipulée. Pour cette raison, des matériaux de type perovskite et équivalents sont principalement utilisés
5 comme matériaux qui ont des caractéristiques de valeur de résistance adéquates pour un dispositif de thermistance à large gamme.

Des exemples de dispositifs de thermistance
10 proposés qui utilisent des matériaux de type perovskite sont proposés dans les demandes de brevet japonaises publiées non examinées JP-A-6-325 907 et JP-A-7-201 528. Afin de réaliser un dispositif de thermistance qui soit utilisable dans une large gamme de températures, des
15 oxydes de Y, Sr, Cr, Fe, Ti et d'autres éléments sont mélangés dans un rapport de composition stipulé, moulus, granulés et cuits pour obtenir un dispositif de thermistance qui soit une solution solide parfaite au moyen de la méthode en phase solide.

La valeur de résistance et les coefficients
20 résistance-température représentent les caractéristiques de valeur de résistance d'un dispositif de thermistance. En considérant la gamme de valeur de résistance du circuit de détection de température dans un capteur de
25 température normal, la valeur de résistance du dispositif de thermistance doit être de 50 Ω à 100 k Ω dans la gamme de température de service. De plus, si un dispositif de thermistance est sujet à un chauffage de la température ambiante à 1000°C ou
30 équivalent, il est préférable que le changement entre la valeur de résistance initiale et la valeur de résistance après le chauffage soit aussi petit que possible.

Chacune des demandes de brevet japonaises non
35 examinées mentionnées au-dessus (Kokai) propose des dispositifs de thermistances consistant en diverses solutions solides parfaites, mais seules les données

concernant les valeurs de résistance de thermistance à 300°C ou plus sont décrites. Pour cette raison, les présents inventeurs ont recherché les caractéristiques de valeur de résistance des différents dispositifs de thermistances dans les différentes publications de brevets japonais non examinées (Kokai) à des températures proches de la température ambiante.

Il en résulte, que ces dispositifs de thermistance qui montrent des caractéristiques de valeurs de résistance stables dans un chauffage de la température ambiante jusqu'à 1000°C ou équivalent, ont montré une valeur de résistance élevée dans la région de la température ambiante à 300°C, étant non distinguable d'une résistance, ainsi la température ne pouvait pas être détectée. D'un autre côté, ces dispositifs de thermistance qui satisfont l'exigence de valeur de résistance basse de 50 Ω à 100 k Ω ont montré un changement dans la valeur de résistance dans le chauffage qui a varié de 10 % ou plus par rapport à la valeur de résistance initiale, de sorte qu'ils manquaient de stabilité.

Dans tous les cas, il n'y avait aucun dispositif de thermistance (un dispositif de thermistance dit "à large gamme") qui satisfasse les deux caractéristiques de résistance entrant en conflit, des caractéristiques de valeurs de résistance basses dans la gamme de la température ambiante à 1000°C et une stabilité de la valeur de résistance basse dans un chauffage.

Au vu des problèmes mentionnés au-dessus, le premier objet de la présente invention est de proposer un dispositif de thermistance qui comporte des caractéristiques stables et qui montre un faible changement dans sa valeur de résistance même dans un chauffage partant de la température ambiante jusqu'à 1000°C ou équivalent, et qui comporte aussi une valeur

de résistance de 50 Ω à 100 k Ω dans la gamme de températures de la température ambiante à 1000°C.

D'un autre côté, dans des capteurs de température récents pour les gaz d'échappement d'automobile (capteurs de température d'échappement), il existe une forte demande pour incorporer ces capteurs de température d'échappement dans des systèmes pour détecter la température du gaz d'échappement avant et après le catalyseur afin de détecter la détérioration du catalyseur utilisé pour le changement des gaz d'échappement à partir des véhicules à essence non toxique, et dans des systèmes pour détecter la température d'échappement avant et après le catalyseur afin de contrôler la température du catalyseur pour nettoyer les gaz d'échappement, en particulier NOx à partir des véhicules diesel.

Cependant, les capteurs de température qui utilisent des dispositifs de thermistance conventionnels ont une grande quantité de dispersion dans leurs caractéristiques résistance-température (caractéristiques R-T), par exemple, leur précision de température est de ± 20 à 30°C (de la température ambiante à 600°C), qui n'est pas suffisante pour le contrôle de systèmes à haute précision. Ainsi, afin d'être incorporé dans de tels systèmes, le développement des dispositifs de thermistance qui peuvent réaliser une telle précision de température haute est souhaitable. A cette fin, les présents inventeurs ont effectué des études de fond de la structure, des méthodes de fabrication et autres aspects des dispositifs de thermistances conventionnels, et ils se sont heurtés aux problèmes suivants avec l'augmentation de la précision de température.

A savoir, dans la méthode en phase solide mentionnée au-dessus, le mélange et le broyage d'une pluralité de matériaux d'oxydes sont effectués au moyen d'un broyeur à billes ou équivalent, mais du fait de

capacité de broyage inadéquat, la dimension de grains moyenne des matériaux de thermistance après le broyage a une limite de 1-2 μm , de sorte qu'un mélange uniforme n'est pas réalisé. De plus, du fait de cette différence dans la dimension de grains moyen des matériaux d'oxyde, les réactions ne se font pas de façon uniforme dans la calcination, le frittage et autres traitements de températures, de sorte que la composition de matériaux bruts de thermistance produite par les réactions thermiques devient non uniforme.

De plus, dans les opérations de mélanges et de broyages mentionnées au-dessus effectuées par un broyeur à billes ou équivalent, les éléments constitutifs des billes d'aluminium ou équivalent des milieux de broyage viennent se mélanger au matériau de thermistance en tant qu'impuretés, causant ainsi une dispersion de résistance ou une divergence par rapport à la composition désirée du dispositif de thermistance. Par conséquent, la dispersion de la valeur de résistance du dispositif de thermistance obtenu devient importante et un capteur de température qui utilise ce dispositif de thermistance aura une dispersion dans sa caractéristique R-T, amenant à une dégradation dans la précision de température.

Dans l'état courant, les systèmes mentionnés au-dessus ne peuvent pas être réalisés avec la précision de température des capteurs de température qui utilisent des dispositifs de thermistance conventionnels, de sorte que des thermocouples ou des résistances en platine (ou équivalent) à haute précision mais à coût important, sont utilisés comme capteurs de température à la place. Cependant, dans chacun des cas, il n'y a pas de capteur de température qui utilise des dispositifs de thermistance qui comporte une précision de température (par exemple, $\pm 5^\circ\text{C}$ sur la gamme température ambiante - 600°C) d'un niveau qui puisse être appliqué au système mentionné au-dessus et équivalent.

A cette fin, au vu des problèmes mentionnés au-dessus, le second objet de la présente invention est de proposer une méthode de fabrication d'un dispositif de thermistance à partir d'un corps fritté de sorte que la dispersion de la valeur de résistance du dispositif de thermistance soit réduite.

D'un autre côté, lorsque le dispositif de thermistance mentionné au-dessus est utilisé dans un capteur de température qui détecte la température du gaz d'échappement d'une automobile, les dispositifs de thermistance situés au niveau de la pointe de détecteur du capteur de température sont typiquement recouverts d'un couvercle métallique dans le but d'éviter l'accumulation de débris, de suie ou équivalent à partir du gaz à contrôlé. Ici, puisque le couvercle de métal est sujet à une oxydation thermique du fait du chauffage du gaz d'échappement chaud à globalement 900°C, l'intérieur du couvercle métallique est un environnement réducteur, et ainsi le dispositif de thermistance à l'intérieur est sujet à une action de réduction et sa valeur de résistance peut changer, provoquant des problèmes.

Pour cette raison, les capteurs de température sont typiquement placés dans des fours électriques et sujets à un traitement de vieillissement thermique à 900-1000°C pendant 100 heures. Cependant, tandis que le capteur de température est en service, dans le cas où l'air entrerait à l'intérieur du couvercle du fait d'un trou dans le couvercle ou que le couvercle comporte des pertes, il y a un risque que le dispositif de thermistance lui-même soit à nouveau sujet à un environnement réducteur et le changement mentionné au-dessus dans la résistance surviendra.

Dans le document JP-A-9-69417, même si des matériaux métalliques spéciaux, par exemple, Inconel 600™ ou d'autres matériaux, sont sélectionnés pour le

couvercle métallique et que l'usinage est effectué, le problème du changement dans la valeur de résistance n'est toujours pas résolu dans le cas dans lequel le dispositif de thermistance lui-même est sujet à un environnement réducteur.

Dans tous les cas, on ne peut proposer de dispositif de thermistance qui montrent une stabilité de valeur de résistance lorsque le dispositif de thermistance lui-même, dans un capteur de température ou équivalent, est sujet à un environnement réducteur.

A la lumière des problèmes mentionnés au-dessus, le troisième objet de la présente invention est de proposer une structure de dispositif qui comporte une stabilité de valeur de résistance même dans le cas où le dispositif de thermistance est sujet à un environnement réducteur.

RESUME DE L'INVENTION

Des dispositifs de thermistance conventionnels sont des solutions solides parfaites comportant une structure de type perovskite, mais les présents inventeurs ont considéré que l'obtention des caractéristiques de résistance qui tendent à entrer en conflit comme cela est décrit au-dessus, serait difficile avec une solution parfaite d'un seul composé.

A cette fin, les inventeurs avaient l'intention de réaliser le premier objet mentionné au-dessus en utilisant un nouveau matériau de thermistance consistant en un corps fritté mixte formé en mélangeant deux types de composés : un matériau de type perovskite (oxyde) qui comporte une valeur de résistance relativement basse et un matériau qui comporte une valeur de résistance relativement haute.

Comme résultat de ces études de divers matériaux de type perovskite, les inventeurs ont découvert de façon expérimentale que les matériaux qui comportent les

caractéristiques de résistance appropriée pour réaliser l'objet mentionné au-dessus, devraient de préférence avoir la composition $(M1M2)O_3$ (où M1 est au moins un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi les éléments du Groupe 2A ou du Groupe 3A du Tableau Périodique des Eléments, à l'exception de La, et où M2 est au moins un ou plusieurs élément sélectionnés parmi les éléments du Groupe 2B, Groupe 3B, Groupe 4A, Groupe 5A, Groupe 6A, Groupe 7A ou Groupe 8 du Tableau Périodique).

Ici, La est hautement hygroscopie et réagit avec l'humidité dans l'atmosphère pour produire des hydroxydes instables qui pourraient créer des dommages au dispositif de thermistance, ainsi il n'est pas utilisé comme M1.

D'un autre côté, il résulte de l'étude, que Al_2O_3 (oxyde d'aluminium), qui comporte une valeur de résistance relativement haute, et stabilise la valeur de résistance de la thermistance, a été trouvé de façon expérimentale comme étant le matériau complémentaire le plus intéressant dans le mélange.

Par conséquent, le premier aspect de la présente invention est un dispositif de thermistance fait d'un corps fritté mixte de $(M1M2)O_3.Al_2O_3$ obtenu en frittant un mélange de $(M1M2)O_3$ et de Al_2O_3 mentionnés au-dessus.

Lorsque ce dispositif de thermistance est incorporé dans un capteur de température et que les caractéristiques de valeur de résistance du dispositif ont été contrôlées, le changement dans la valeur de résistance même sur une évolution thermique partant de la température ambiante jusqu'à $1000^{\circ}C$ était petit à quelques % et stable, et la valeur de résistance était confirmée de 50Ω à $100 k\Omega$ dans la gamme de température à partir de la température ambiante jusqu'à $1000^{\circ}C$.

Par conséquent, avec ce dispositif de thermistance, il est possible de prévoir un dispositif de thermistance appelé "à large gamme", qui soit capable

de détecter des températures sur la large gamme de température de la température ambiante à 1000°C, et qui comporte des caractéristiques stables, en ce que son changement dans la valeur de résistance est petit sur l'évolution du chauffage de la température ambiante à 1000°C ou équivalent.

De plus, à partir des études effectuées par les présents inventeurs, comme les différents éléments dans le composé de type pervoskite mentionné au-dessus (M1M2)O₃, M1 devrait être de préférence un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi le groupe Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Mg, Ca, Sr, Ba et Sc, tandis que M2 devrait être de préférence un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi le groupe Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Ga, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta et W.

De plus, il résulte de ces études sur le rapport de mélange de (M1M2)O₃ et Al₂O₃, qu'il a été trouvé qu'aussi longtemps que le rapport de mélange est dans une gamme stipulée, c'est-à-dire, lorsque l'on considère la fraction molaire de (M1M2)O₃ mentionné au-dessus comme étant a et la fraction de Al₂O₃ mentionné au-dessus comme étant b, aussi longtemps que la relation parmi ces fractions molaires a et b sont $0,05 < a < 1,0$, $0 < b \leq 0,95$ et $a + b = 1$, alors les effets mentionnés au-dessus du dispositif de thermistance peuvent être réalisés de façon plus fiable.

De cette manière, ces fractions molaires a et b peuvent être modifiées sur une large gamme, ainsi la valeur de résistance et les coefficients résistance-température peuvent être contrôlés sur une large gamme en mélangeant et calcinant de façon appropriée les deux éléments (MM2)O₃ et Al₂O₃.

De plus, il a été déterminé de façon expérimentale que dans le corps fritté mixé mentionné au-dessus de (M1M2)O₃.Al₂O₃, Y₂O₃ (oxyde d'yttrium) peut

être inclus avec Al_2O_3 à la place Al_2O_3 seul, comme complément à $(\text{M1M2})\text{O}_3$.

Sur la base de cette connaissance, un dispositif de thermistance fait d'un corps fritté mixte de $(\text{M1M2})\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ est fourni. Ce dispositif de thermistance peut avoir les mêmes effets que le dispositif de thermistance mentionné au-dessus fait de $(\text{M1M2})\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. De plus, il a été trouvé que aussi longtemps que la fraction molaire a de $(\text{M1M2})\text{O}_3$ et la fraction molaire totale b de Y_2O_3 et Al_2O_3 , satisfont les relations $0,05 \leq a < 1,0$, $0 < b < 0,95$ et $a+b=1$, alors les effets mentionnés au-dessus du dispositif de thermistance peuvent être obtenus de façon plus fiable.

Dans un corps fritté, une aide au frittage est ajoutée afin d'améliorer les caractéristiques de frittage des granulés, et il résulte des études expérimentales sur diverses aides au frittage, qu'il a été trouvé que l'utilisation d'une aide au frittage consistant en du SiO_2 et au moins un élément choisi parmi CaO , CaCO_3 et CaSiO_3 , est préférable pour tous les corps de mélange frittés ci-dessus. Par ce moyen, un dispositif de thermistance à large gamme avec une densité de frittage supérieure et d'autres caractéristiques supérieures, est obtenu.

Tandis que les expériences se déroulaient, il a été trouvé que des capteurs de température qui utilisaient des dispositifs de thermistance faits du corps fritté mixte mentionné au-dessus de $(\text{M1M2})\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou du corps fritté mixte mentionné au-dessus de $(\text{M1M2})\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (ci-après, les deux corps frittés mélangés pris ensemble sont appelés "corps frittés mélangés A") ont montré qu'une dispersion dans la précision des températures détectées parmi les capteurs fabriqués sur les niveaux de $\pm 20-30^\circ\text{C}$ sur la gamme de températures partant de la température ambiante et allant jusqu'à 1000°C .

Ici, ce corps fritté mixte A est normalement obtenu en calcinant les oxydes de M1 et M2 pour obtenir du $(M1M2)O_3$ (la première étape de préparation) qui est ensuite mélangé avec du Al_2O_3 , ou du Y_2O_3 et Al_2O_3 (ci-après abrégé comme " Al_2O_3 , etc."), puis moulée et frittée (la seconde étape de préparation).

Il est à noter que dans le cas où Y est inclus dans M1 dans le corps fritté mixte A de $(M1M2)O_3.Y_2O_3.Al_2O_3$, un excès de Y_2O_3 peut être ajouté à l'avance comme l'ingrédient de M1 dans la première étape de préparation pour obtenir du $(M1M2)O_3.Y_2O_3$ à la place de $(M1M2)O_3$. Dans ce cas, une quantité appropriée de Al_2O_3 est mélangée avec du $(M1M2)O_3.Y_2O_3$ obtenu durant la calcination afin de réaliser un corps fritté mixte A qui, à la fin, comporte le rapport de composition désiré.

Ici, du point de vue de la nouvelle augmentation de la précision de température (réduire la dispersion dans la précision de température détectée parmi les capteurs), des enquêtes ont été effectuées sous diverses conditions dans les étapes de fabrication de dispositifs de thermistance telles que la formulation, le moulage, le chauffage (cuisson) et d'autres conditions.

Il en résulte qu'il a été trouvé que la dispersion mentionnée au-dessus dans la précision de température augmente lorsque la dimension moyenne de grains de $(M1M2)O_3$ ou de $(M1M2)O_3.Y_2O_3$ obtenus par calcination (ci-après appelé "calcine A" quand pris ensemble) est plus grande que la dimension de grains moyenne de Al_2O_3 , etc., de sorte que les deux ne se mélangent pas de façon uniforme et qu'il y a une dispersion dans la composition du corps fritté mixte A, augmentant finalement la dispersion dans la résistance du dispositif de thermistance. Par conséquent des études ont été effectuées du point de vue du fait que la dimension de grains moyenne de la calcine A peut être

faite pour être la même que la dimension de grains moyenne de Al_2O_3 dans l'état mélangé avant le frittage, puis un mélange uniforme de la composition a été réalisé.

5 Il en résulte qu'il a été déterminé de façon expérimentale que lorsque la calcine A est mélangée avec du Al_2O_3 etc., et moulue, et que la dimension de grains moyenne de ce mélange est amenée au-dessous de la dimension de grains moyenne du Al_2O_3 etc. avant le
10 mélange, cela est suffisant. A savoir, en utilisant une méthode de fabrication qui comporte ce type de broyage (la première méthode de fabrication), un mélange uniforme de la calcine A avec du Al_2O_3 , etc. est effectué par broyage en grains fins, et ainsi les
15 fluctuations dans la composition du corps fritté mixte A sont réduites de sorte que la dispersion dans la valeur de résistance du dispositif de thermistance peut être réduite. Par conséquent, un dispositif de thermistance à large gamme avec une meilleure précision de température
20 (dispersion abaissée dans la précision de température entre des capteurs) peut être fourni.

De plus, du point de vue de l'augmentation de la précision de température détectée d'un capteur de température qui utilise un dispositif de thermistance
25 fait à partir du corps fritté mixte A, des enquêtes ont été menées quant aux méthodes de fabrication de dispositifs de thermistance. Il en résulte qu'il a été trouvé que la dispersion dans la composition de calcine A a affecté finalement la dispersion dans la composition
30 du corps fritté mixte A (à savoir, la dispersion dans la valeur de résistance des dispositifs de thermistance).

Ici, nous présentons un exemple d'une étude de la cause de dispersion dans la composition de calcine A elle-même, dans le cas où une calcine A de
35 $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ est utilisée, c'est-à-dire dans le cas dans lequel $\text{M1} = \text{Y}$ et $\text{M2} = \text{Cr}$, et Mn dans $(\text{M1M2})\text{O}_3$.

La préparation de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ peut par exemple être effectuée comme suit (voir Figure 4). Le matériau M1 Y_2O_3 (dimension de grains moyenne 1 μm) et les matériaux M2 Cr_2O_3 (dimension de grains moyenne 4 μm) et Mn_2O_3 (dimension de grains moyenne 7 μm) sont pesés pour donner un rapport molaire de $Y:Cr:Mn = 1:0,5:0,5$, mélangés et moulus dans un broyeur à billes conventionnel ou équivalent, et ce mélange est soumis à une calcination à 1000°C ou plus, pour obtenir du $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$.

Ici, la limite basse de la dimension de grains moyen après mélange et broyage qui peut être réalisée avec un broyeur à billes ou équivalent, est approximativement de 2 μm , et la dimension de grains moyen de Cr_2O_3 et Mn_2O_3 est plus grande que la dimension de grains moyen de Y_2O_3 .

Par conséquent, du fait des différences dans la dimension de grains moyen des matériaux bruts individuels Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 , le $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ obtenu par la réaction de calcination du mélange de Y_2O_3 et Cr_2O_3 et Mn_2O_3 est une composition qui diverge du rapport moléculaire idéal $Y:Cr:Mn = 1:0,5:0,5$, mais c'est un mélange de diverses compositions allant d'une composition de $Y:Cr:Mn = 1:0,6:0,4$ à une composition de $Y:Cr:Mn = 1:0,4:0,6$.

Chacune de ces compositions dans la gamme d'une composition de $Y:Cr:Mn = 1:0,6:0,4$ à une composition de $Y:Cr:Mn = 1:0,4:0,6$ comporte une valeur de résistance et un coefficient de résistance-température (valeur β) différents, de sorte que la résistance varie de dispositif en dispositif, devenant la cause de dispersion dans les valeurs de résistance de dispositif. De plus, dans le cas où une partie des matériaux de départ de Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 (la partie divergent du rapport de composition idéale) reste comme matériaux

n'ayant pas réagi, cela deviendra la cause de dispersion dans les valeurs de résistance de dispositif.

Ici, il résulte des études des conditions de mélange et de broyage dans la première étape de
5 préparation pour obtenir la calcine A, qu'il a été déterminé de façon expérimentale qu'en mélangeant et broyant les matériaux M2 avec les matériaux M1 dans un mélangeur de milieux ou équivalent, qui comporte une capacité de broyage plus grande que celle d'un broyeur à
10 billes, si la dimension de grains moyen du mélange des matériaux bruts après mélange et broyage (le mélange moulu) est amenée au-dessous de la dimension de grains moyen d'un matériau M1 avant le mélange et aussi au-dessous de 0,5 μm , alors les difficultés mentionnées au-
15 dessus peuvent être supprimées, et une précision de température meilleure que le niveau pratique de $\pm 10^\circ\text{C}$ peut être atteinte. A savoir, une méthode de fabrication qui comporte ce type de broyage (la seconde méthode de fabrication) est caractérisée en ce que, durant l'étape
20 de mélange dans laquelle le matériau M1 et le matériau M2 sont mélangés et moulus, le matériau M2 est mélangé et moulu avec le matériau M1, et ce mélange moulu est moulu de façon à ce que sa dimension de grains moyen soit plus petite que la dimension de grains moyen des
25 matériaux M1 avant le mélange et aussi inférieure à 0,5 μm , alors le calcinage est effectué pour obtenir une calcine qui est mélangée avec du Al_2O_3 , etc., moulée dans la forme prescrite et frittée.

La réalisation d'une dimension de grain uniforme
30 pour les matériaux M1 et M2 de cette manière, a pour but de réaliser un mélange uniforme de la composition de la calcine pour réduire la dispersion dans la composition de la calcine et supprimer la présence de parties n'ayant pas réagi du matériau brut. Par conséquent, en
35 combinant la première méthode de fabrication avec la seconde méthode de fabrication, les effets avantageux

(méritoires) des deux méthodes de fabrication peuvent être combinés, et la dispersion dans la valeur de résistance du dispositif de thermistance peut être réduite encore plus.

5 Comme cela a été dit dans la description de l'art antérieur ci-dessus, les présents inventeurs ont procédé à des études de différentes étapes dans la fabrication des dispositifs de thermistance du point de vue de l'amélioration de la précision de température des
10 capteurs de température qui utilisent des dispositifs de thermistance. Ils ont découvert que le mélange uniforme de matériaux bruts n'est pas obtenu dans la méthode de phase solide conventionnelle du fait de la dimension moyenne de grains importante des matériaux bruts, et
15 qu'il y a non-uniformité de la composition après le calcinage, le frittage et autres traitements de températures.

De plus, il résulte d'autres études que dans un dispositif de thermistance formé après les réactions
20 thermiques dans les traitements de chaleur mentionnés au-dessus, les inventeurs ont trouvé que la dispersion dans la composition des phases cristallines, qui domine principalement la valeur de résistance en particulier, affecte finalement la dispersion de la valeur de
25 résistance des dispositifs de thermistance. A ce propos, le cas de la fabrication d'un dispositif de thermistance à partir d'un corps fritté mixte (calcine mixte) de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$ au moyen de la méthode à phase solide conventionnelle sera décrite comme exemple.

30 Dans $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$, le Y_2O_3 (yttria, oxyde d'yttrium) comporte des caractéristiques proches de celles d'un isolant, de sorte que la phase cristalline qui domine principalement la valeur de résistance (phase de domination de la valeur de
35 résistance) est le $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ qui comporte une structure pervoskite. Ainsi, la dispersion dans la

composition de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ est le problème. Ce $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$ peut par exemple être préparé de la manière suivante (voir Figure 8).

5 D'abord, dans la méthode à phase solide mentionnée au-dessus, le matériau brut d'oxyde Y_2O_3 (dimension moyenne de grains d'approximativement $1\ \mu m$) et les autres matériaux bruts Cr_2O_3 (dimension moyenne de grains d'approximativement $4\ \mu m$) et Mn_2O_3 (dimension moyenne de grains d'approximativement $7\ \mu m$) sont
10 utilisés comme matériaux de départ. Puis, dans l'étape de formulation, les matériaux de départ de Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 sont pesés de sorte que la composition finale du dispositif de thermistance puisse devenir $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$. Puis les matériaux pesés sont
15 mélangés et moulus dans un broyeur à billes ou équivalent, et le mélange des matériaux de départ est sujet à la calcination à $1000^\circ C$ ou plus, pour obtenir une calcine de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$.

Ici, du fait de la différence dans la dimension
20 de grains parmi les matériaux de départ de Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 , des limitations dans la capacité de mélange et de broyage du broyeur à bille ou équivalent, le $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})$ qui est la phase dominant la valeur de résistance dans la calcine mentionnée au-dessus, est une
25 composition qui diverge de la composition idéale idéal ($Y:Cr:Mn = 1:0,5:0,5$) et est une composition consistant en des grains de cristaux de différentes compositions allant d'une composition de $Y:Cr:Mn = 1:0,6:0,4$ à une composition de $Y:Cr:Mn = 1:0,4:0,6$.

30 Chacune de ces compositions dans la gamme d'une composition de $Y:Cr:Mn = 1:0,6:0,4$ à une composition de $Y:Cr:Mn = 1:0,4:0,6$ comporte une valeur de résistance et un coefficient de résistance-température (valeur β) différents, ainsi la résistance varie d'un dispositif à
35 l'autre. De plus, dans le cas où une partie des matériaux de départ de Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 (la partie

divergeant du rapport de composition idéale) reste comme matériaux n'ayant pas réagi, cela deviendrait la cause de dispersion dans les valeurs de résistance de dispositif.

5 De plus, la dispersion dans les valeurs de résistance des dispositifs du fait de la dispersion mentionnée au-dessus dans la composition survient dans le $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ dans la calcine, ainsi la même chose peut être dite dans le cas où la composition du
10 dispositif de thermistance consistait en des grains de cristal de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ ou l'équivalent seul.

Ici, les présents inventeurs ont pensé qu'afin de réduire la dispersion dans la composition de la calcine, la dispersion mentionnée au-dessus dans la
15 composition, la présence de matériaux bruts n'ayant pas réagi et d'autres problèmes peuvent être résolus dans les étapes avant la calcination. De plus, les présents inventeurs se sont concentrés sur la mise en œuvre du mélange de multiples matériaux bruts qui ne sont pas
20 dans l'état de phase solide pour les oxydes de métal mais plutôt dans l'état de phase liquide des composés précurseurs qui sont facilement dispersés ou dissous dans du solvant.

Sur la base de cette réflexion, le résultat des
25 multiples expériences et études concernant le $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$ mentionné au-dessus et, de plus, des dispositifs de thermistance faits de divers corps frittés, les présents inventeurs ont trouvé qu'en utilisant des matériaux obtenus par l'ajustement de la
30 composition des composés précurseurs dans une méthode en phase liquide pour fabriquer un dispositif de thermistance, la composition des grains de cristal peut être rendue uniforme, la dispersion de valeur de résistance peut être réduite et la précision de
35 température du capteur de température peut être améliorée.

A savoir, dans le second aspect de la présente invention, une pluralité de composés précurseurs qui contiennent des éléments métalliques, est mélangée dans la phase liquide pour former un mélange liquide, et un agent de précipitation (précipitant) de sel métallique est ajouté à ce mélange liquide pour précipiter une gélatine contenant une pluralité d'éléments métalliques. Ensuite, en séchant et chauffant cette précipitation, le matériau brut en poudre qui est une composition de poudres contenant une pluralité d'éléments métalliques est formé, puis ce matériau brut en poudre est fritté pour obtenir un dispositif de thermistance en tant que corps fritté.

Ainsi, puisque la pluralité de composés précurseurs se dispersent ou se dissolvent dans la phase liquide, ils ne sont pas affectés par la dimension de grains moyen comme dans le cas de la méthode en phase solide, et peuvent être mélangés dans le rapport de composition désiré dans l'état de grains fins de l'ordre moléculaire ou atomique, puisque les composés précurseurs variés peuvent être mélangés de façon uniforme. Par conséquent, la composition a été finalement obtenue comme une poudre, c'est-à-dire que le matériau brut en poudre contient les éléments métalliques mélangés au rapport de composition désiré de l'ordre atomique ou moléculaire, de sorte que les réactions thermiques dans l'eau de traitement de chauffage suivants sont faits de façon uniforme.

Par conséquent, finalement, dans un dispositif de thermistance fabriqué comme un corps fritté, la dispersion dans la composition des grains de cristal qui constituent le dispositif de thermistance peuvent être supprimés. De plus, les capteurs de température qui utilisent des dispositifs de thermistance fabriqués au moyen de la méthode de fabrication selon la présente invention, auront une dispersion plus petite dans la

valeur de résistance d'un dispositif à l'autre, ainsi la précision de température peut être améliorée à partir du niveau conventionnel (par exemple, $\pm 20-30^{\circ}\text{C}$ de la température ambiante à 600°C) à un niveau plus haut (par exemple $2,5^{\circ}\text{C}$ de la température ambiante à 600°C).

Dans le procédé de formation du mélange liquide mentionné au-dessus, une pluralité de composés précurseurs sont mélangés dans une phase solvant avec un composé complexant qui contient au moins deux groupes carboxyles comme sites de coordination et au moins un autre site de coordination pour former un mélange solvant. Dans ce mélange solvant, la pluralité des composés précurseurs est faite pour réagir avec le composé complexant mentionné au-dessus pour former un composé complexe métallique composite avec au moins un élément métallique coordonné.

Ainsi, un mélange liquide est formé dans lequel est dissous ou dispersé à l'intérieur, un composé complexe métallique composite. Par la suite, de la même manière que dans la méthode de fabrication mentionnée au-dessus, un précipité gélatineux contenant le composé complexe métallique composite ou un de ses polymères est obtenu comme sel métallique et, le matériau brut est obtenu à partir de ce précipité. Ici, de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ou de l'acide citrique, est utilisée comme composé complexant mentionné au-dessus.

Sur la base des résultats des études des présents inventeurs, les composés précurseurs mentionnés au-dessus utilisés peuvent être un ou plusieurs composés organométalliques sélectionnés parmi le groupe d'alkoxydes de métal, d'acétylacétonate de métal ou de carboxylate de métal, ou un ou plusieurs composés de métal inorganiques sont sélectionnés parmi les groupes de composés nitrates, composés oxynitrates, chlorures et composés d'oxychlorures.

De plus, il est possible de mélanger une pluralité de composés précurseurs contenant un élément métal dans la phase liquide pour former un mélange liquide et à partir de ce mélange liquide de former un matériau brut en poudre qui soit une composition en
5 poudre contenant une pluralité d'éléments métal, et ensuite de fritter ce matériau brut en poudre pour obtenir un dispositif de thermistance comme corps fritté (aspect 3). De façon spécifique, cette méthode peut être
10 mise en œuvre par des méthodes en phase liquide chimique ainsi que par des méthodes de pyrolyse par pulvérisation, des méthodes de pyrolyse, des méthodes de séchage par congélation (lyophilisation), des méthodes de combustion de solvants ou autres méthodes à phase
15 liquide physiques, et des effets avantageux similaires à ceux de la méthode de fabrication selon l'aspect 2 ci-dessus, peuvent être obtenus.

Ici, sur utilisation d'un microscope électronique à transmission (TEM) pour observer le
20 dispositif de thermistance obtenu par la méthode de fabrication du second ou du troisième aspect (la méthode à phase liquide), la dimension des grains principaux de divers grains de cristal (par exemple, des grains cristallins de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ et Y_2O_3 dans l'exemple
25 mentionné au-dessus de $39Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$) se sont trouvés être plus petits que $1\ \mu m$, étant de très petits grains de l'ordre de plusieurs nanomètres (nm) à plusieurs centaines de nanomètres (nm) qui étaient uniformément dispersés ou mélangés dans la composition.

30 Un capteur de température peut être obtenu en utilisant un tel dispositif de thermistance dont la dispersion dans la composition est supprimée du fait de telles finesses de grains.

En particulier, lorsque le point de brisure de
35 la préparation de la composition des composés précurseurs par une méthode à phase liquide est

appliquée à la méthode de fabrication d'un dispositif de thermistance consistant en un corps fritté mixte de $(M1M2)O_3.Y_2O_3$ qui est un mélange de la composition $(M1M2)O_3$ et de Y_2O_3 (où M1 est au moins un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi les éléments du Groupe 2A ou du Groupe 3A du Tableau Périodique, à l'exception de La, et M2 est au moins un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi les éléments des Groupes 2B, du Groupe 3B, du Groupe 4A, du Groupe 5A, du Groupe 6A du Groupe 7A ou du Groupe 8 du Tableau Périodique), une méthode a été inventée dans lequel une pluralité de composés précurseurs contenant les éléments qui constituent le dispositif de thermistance et un agent formant complexe sont mélangés dans la phase liquide pour former un mélange liquide, ladite pluralité de composés précurseurs et ledit agent formant complexe réagissent dans ledit mélange liquide pour former un composé complexe composite, puis un agent polymérisant est ajouté audit composé complexe composite pour former un polymère, ledit polymère est séché et chauffé pour obtenir les matériaux bruts en poudre qui constituent le dispositif de thermistance, et lesdits matériaux bruts en poudre sont frittés pour obtenir un dispositif de thermistance comme corps fritté mixte de $(M1M2)O_2.Y_2O_3$.

Au moyen de cette méthode, la pluralité de composés précurseurs sont dissous ou dispersés dans la phase liquide de sorte que, dans un dispositif de thermistance fabriqué comme corps fritté mixte, la dispersion dans la composition des grains cristallins qui constitue le dispositif de thermistance peut être supprimée. De plus, les capteurs de température qui utilisent des dispositifs de thermistance fabriqués au moyen de cette méthode de fabrication auront une plus petite dispersion dans la valeur de résistance de dispositif en dispositif, ainsi la précision de température peut être améliorée à partir du niveau

conventionnel (par exemple, $\pm 20-30^{\circ}\text{C}$, de la température ambiante à 600°C) à un niveau plus haut (par exemple, $\pm 1,5-5^{\circ}\text{C}$, de la température ambiante à 600°C).

Il est préférable que de l'acide citrique soit
5 utilisée comme agent formant complexe mentionné au-dessus et que de l'éthylène glycol soit utilisé comme agent polymérisant, et si e est le nombre de moles d'acide citrique et f est le nombre total de moles d'éléments qui constituent le dispositif de
10 thermistance, alors il est préférable que la relation $1 \leq e/f \leq 30$ soit satisfaite.

Selon cette méthode de fabrication, dans l'étape de formation du composé complexe composite, une réaction complexante survient dans laquelle les ions des éléments
15 qui constituent le dispositif de thermistance sont coordonnés au niveau des sites de coordination de l'acide citrique dans la phase liquide pour former le composé complexe composite. Par la suite, le composé complexe composite est mélangé avec de l'éthylène glycol
20 comme agent polymérisant, et chauffé de sorte qu'ils réagissent pour former un polymère et les matériaux bruts en poudre sont obtenus à partir de ce polymère.

Dans les études, les présents inventeurs ont trouvé qu'en augmentant la concentration de l'acide
25 citrique ajouté afin d'obtenir le composé complexe composite mentionné au-dessus, la composition peut être rendue plus uniforme. A savoir, en ajustant la concentration d'acide citrique à la gamme mentionnée au-dessus de $1 \leq e/f \leq 30$, les dispositifs de thermistance
30 ayant une bonne précision de température peuvent être obtenus.

Il est à noter que dans le cas où la concentration en acide citrique est plus grande que
35 30 fois en poids (une concentration 30 fois le nombre total de moles des éléments constituant le dispositif de thermistance), alors le phénomène d'association et

d'agglutination des molécules d'acide citrique survient, et le polymère obtenu par la suite devient une solution colloïdale (sol colloïdale), ainsi une partie des éléments constituant du dispositif de thermistance restera indissociée dans la phase liquide, créant des problèmes additionnels tels que la divergence dans la composition. Par conséquent, la concentration en acide citrique est de préférence sélectionnée dans la gamme jusqu'à 30 fois en poids.

En considérant que la fraction molaire de $(M1M2)O_3$ mentionnée au-dessus est c , et que la fraction molaire de Y_2O_3 mentionnés au-dessus est d , ces fractions molaires c et d devraient de préférence satisfaire les relations $0,05 \leq c < 1,0$, $0 < d \leq 0,95$ et $c+d=1$. De plus, de préférence, le M1 mentionné au-dessus peut être un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi le groupe Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Mg, Ca, Sr, Ba et Sc, tandis que le M2 mentionné au-dessus peut être de préférence un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi le groupe Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Ga, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta et W. De plus, le M1 mentionné au-dessus peut être de préférence Y, tandis que le M2 mentionné au-dessus peut être de préférence Cr et Mn, ainsi le corps fritté mixte mentionné au-dessus devrait être de préférence $Y(CrMn)O_3.Y_2O_3$. Ces gammes ont été sélectionnées comme le résultat des études originales propres des présents inventeurs, et permettent d'obtenir un dispositif de thermistance capable de mesurer une large gamme de températures de la température ambiante à $1000^\circ C$.

Les capteurs de température qui comportent des dispositifs de thermistance fabriqués selon l'une quelconque des méthodes de fabrication du second ou troisième aspect mentionnés au-dessus, réalisent l'uniformité de composition et sont des capteurs de

température qui utilisent des dispositifs de thermistance avec une bonne précision de température.

Ensuite, en ce qui concerne l'obtention d'une composition de dispositif grâce à laquelle le dispositif de thermistance a une stabilité de valeur de résistance même dans le cas où il est sujet à un environnement réducteur, les présents inventeurs ont pensé que si le mouvement des atomes d'oxygène dans un environnement réducteur pouvait être éliminé des matériaux du dispositif de thermistance qui constituent le dispositif de thermistance, alors le dispositif de thermistance lui-même ne serait pas réduit et sa résistance ne changerait pas. De plus, les inventeurs se sont concentrés sur la formation d'une composition anti-réducteur qui décourage la réaction avec l'oxygène sur la surface du dispositif de thermistance et comme résultat des études expérimentales, ils ont confirmé que des changements dans la résistance du dispositif de thermistance lui-même peuvent être supprimés.

Le quatrième aspect de la présente invention est basé sur les résultats des études mentionnées au-dessus, et consiste en un dispositif de thermistance caractérisé par une partie de thermistance fait de matériau de thermistance et un revêtement anti-réducteur fait d'un matériau anti-réducteur formé sur la surface de cette partie de thermistance. Ici, un matériau précurseur d'un composé organométallique est lié à la surface de la partie thermistance, puis le chauffage est mis en oeuvre pour former le matériau anti-réducteur.

Au moyen du quatrième aspect mentionné au-dessus, une structure de dispositif est adoptée, dans laquelle les parties de surface du dispositif de thermistance sont recouvertes avec un film anti-réducteur, ainsi une structure de dispositif qui comporte une stabilité de valeur de résistance même dans le cas dans lequel le dispositif de thermistance lui-

même est exposé à un environnement réducteur peut être fourni.

Normalement, lorsqu'un dispositif de thermistance est utilisé dans un capteur de température, une paire d'éléments conducteurs électroniquement (par exemple, des fils conducteurs de métal) est utilisée pour maintenir une continuité électrique avec le dispositif de thermistance afin de détecter la température à partir du changement dans la résistance du dispositif. Dans le cas où le dispositif de thermistance du quatrième aspect est utilisé comme capteur de température, une structure est adaptée par quoi la paire mentionnée au-dessus d'éléments conducteurs électriquement pénètre le revêtement anti-réducteur qui est la couche de surface, et entre en contact avec la partie thermistance à l'intérieur.

Pour cette raison, afin d'éviter un court-circuit entre la paire d'éléments conducteurs électriquement, le revêtement anti-réducteur doit de préférence être un isolant électrique. Sur la base des études des présents inventeurs, le matériau anti-réducteur qui constitue le film anti-réducteur devrait avoir une résistance électrique plus importante que les matériaux de thermistance qui constituent la partie de thermistance.

Sur la base des études mentionnées au-dessus, un matériau anti-réducteur qui constitue le film anti-réducteur ne devrait pas permettre à l'oxygène de passer au travers et sa valeur de résistance, est de préférence haute, et les résultats des études des présents inventeurs ont trouvé que le matériau anti-réducteur devrait de préférence contenir un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi les groupes de Y (yttrium), Al (aluminium) et Si (silicium). Ce matériau est de préférence un matériau sélectionné parmi les groupes de Y_2O_3 (yttria), Al_2O_3 (oxyde d'aluminium), SiO_2 (oxyde de

silicium), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG:yttrium-aluminium-grenat), $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (mullite) et Y_2SiO_5 .

Un exemple spécifique du quatrième aspect est, dans un dispositif de thermistance utilisé à des températures de 200°C et rencontrant des environnements réducteurs, un dispositif de thermistance qui comporte une stabilité de valeur de résistance.

Le dispositif de thermistance mentionné au-dessus fabriqué en formant le revêtement anti-réducteur mentionné au-dessus fait du matériau anti-réducteur mentionné au-dessus sur la surface de cette partie de thermistance, peut être fabriqué en formant un précurseur du matériau anti-réducteur sur la surface de la partie thermistance, puis en le chauffant pour former le revêtement anti-réducteur mentionné au-dessus sur la surface de la partie de thermistance.

Un composé organométallique peut être utilisé comme le précurseur mentionné au-dessus. Ledit composé organométallique est de préférence un alcoolate (alkoxyde de métal) contenant un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi le groupe de Y, Al et Si.

En recouvrant par immersion la partie de thermistance mentionnée au-dessus avec une solution contenant le composé organométallique mentionné au-dessus, le précurseur peut être appliqué à la surface de la partie thermistance mentionnée au-dessus. Au moyen de cette méthode, le précurseur peut être appliqué plus facilement que par revêtement par projection ou centrifugeuse.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La Figure 1 représente un diagramme structurel du dispositif de thermistance d'un exemple de la présente invention.

La Figure 2 représente un diagramme structurel en coupe d'un capteur de température qui utilise le dispositif de thermistance de la Figure 1.

La Figure 3 représente une coupe selon A-A de la Figure 2.

La Figure 4 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 1 de la présente invention.

La Figure 5 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 2 de la présente invention.

La Figure 6 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 3 de la présente invention.

La Figure 7 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 4 de la présente invention.

La Figure 8 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 5 de la présente invention.

La Figure 9 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 6 de la présente invention.

La Figure 10 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 7 de la présente invention.

La Figure 11 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 8 de la présente invention.

La Figure 12 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 9 de la présente invention.

La Figure 13 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 10 de la présente invention.

La Figure 14 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 11 de la présente invention.

5 La Figure 15 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple comparatif 3 de la présente invention.

La Figure 16 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 13 de la présente invention.

10 La Figure 17 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 14 de la présente invention.

La Figure 18 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple comparatif 4 de la présente invention.

15 La Figure 19 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 16 de la présente invention.

La Figure 20 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 17 de la présente invention.

La Figure 21 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple comparatif 5 de la présente invention.

25 La Figure 22 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 19 de la présente invention.

La Figure 23 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple 20 de la présente invention.

30 La Figure 24 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de l'exemple comparatif 6 de la présente invention.

La Figure 25 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance des exemples de travail 18-23 de la présente invention.

La Figure 26 représente un coupe schématique du dispositif de thermistance d'un mode de réalisation préféré de la présente invention.

La Figure 27 représente une vue en coupe d'un capteur de température qui utilise le dispositif de thermistance de la Figure 26.

La Figure 28 représente une vue en coupe selon A-A de la Figure 27.

La Figure 29 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance des exemples 24 et 25 de la présente invention.

La Figure 30 représente un diagramme du procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance des exemples 26 à 30 de la présente invention.

DESCRIPTION DU MODE DE REALISATION PREFERE

(Premier aspect)

(Mode de réalisation 1)

Dans la composition de matériaux de type perovskite $(M1M2)O_3$ de la présente invention, par exemple, l'élément M1 peut être sélectionné parmi Mg, Ca, Sr, Ba ou d'autres éléments du Groupe 2A du Tableau Périodique, ou parmi Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Sc ou d'autres éléments du Groupe 3A sauf La.

De plus, par exemple, l'élément M2 peut être sélectionné parmi Zn dans le Groupe 2B; Al et Ga dans le Groupe 3B; Ti, Zr et Hf dans le Groupe 4A; V, Nb et Ta dans le Groupe 5A; Cr, Mo et W dans le Groupe 6A; Mn, Tc et Re dans le Groupe 7A; ou parmi Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir et Pt dans le Groupe 8, respectivement.

Ici, suit une description de la méthode de fabrication des corps frittés mélangés de $(M1M2)O_3$, Y_2O_3 , Al_2O_3 et $(M1M2)O_3 \cdot Al_2O_3$. Le procédé de fabrication peut être globalement divisé en une première étape de préparation dans laquelle une calcine $(M1M2)O_3$ ou $(M1M2)O_3 \cdot Y_2O_3$ est obtenue et en une seconde étape de

préparation dans laquelle la calcine ainsi obtenue est alors combinée avec Al_2O_3 etc. (Al_2O_3 , ou Y_2O_3 et Al_2O_3), puis le dispositif de thermistance est obtenu comme un corps fritté mixte dans la forme prescrite.

5 Dans la première étape de préparation, les matériaux bruts pour M1 et M2, qui sont des oxydes de M1 (M1O_x) et des oxydes de M2 (M2O_x) sont composés (formulation 1), mixés et moulés (étape de mélange) puis soumis à la calcination (par exemple à environ 1000°C -
10 1500°C) (étape de calcination) pour obtenir une calcine.

Puis, dans la seconde étape de préparation, la calcine ainsi obtenue est combinée avec Al_2O_3 , etc., afin de donner la valeur de résistance et le coefficient résistance-température désirée (formulation 2). Le
15 mélange obtenu dans la formulation 2 (un mélange de la calcine et de Al_2O_3 , etc.) est moulu (étape de broyage), intégré avec des fils réducteurs de Pt ou équivalent, moulé dans la forme désirée dans un moule (étape de moulage) et fritté (par exemple, à environ 1400°C -
20 1600°C) (étape de frittage) pour obtenir le dispositif de thermistance sous la forme d'un corps fritté mixte.

Il est à noter que dans le cas où Y est inclus dans M1 dans le corps fritté mixte de (M1M2) O_3 . Y_2O_3 . Al_2O_3 , Y_2O_3 peut être ajouté à l'avance
25 dans la formulation 1 comme un oxyde de M1 dans la première étape de préparation, et ensuite passer au travers des étapes de mélange et de calcination pour obtenir (M1M2) O_3 . Y_2O_3 . Par la suite, une quantité appropriée de Al_2O_3 , etc. est mélangée avec la calcine
30 (M1M2) O_3 . Y_2O_3 afin de réaliser un corps fritté mixte qui finalement comporte le rapport de composition désiré.

Au passage, en ajoutant du SiO_2 et au moins un élément parmi CaO , CaCO_3 ou CaSiO_3 , comme aides au frittage, au mélange de la calcine et du Al_2O_3 , etc.
35 dans l'étape de la formulation 2 mentionnée au-dessus, la densité frittée peut être à nouveau augmentée. Cela

fera que la bonne résistance du dispositif de thermistance sera plus stable et que la dispersion de la valeur de résistance par rapport aux fluctuations dans la température de frittage sera réduite.

5 Le dispositif de thermistance ainsi obtenu est un corps fritté mixte dans lequel les composés de type perovskite $(M_1M_2)O_3.Y_2O_3$ et Al_2O_3 , (ou Al_2O_3 et Y_2O_3) sont mélangés de façon uniforme et liés à leur limite de grains.

10 Le dispositif de thermistance ainsi obtenu a été disposé dans un assemblage de capteurs de température typique pour obtenir un capteur de température. Ensuite, le capteur de température a été placé dans un four à haute température et la valeur de résistance et le
15 coefficient de résistance-température β , ont été mesurés sur la gamme de températures de la température ambiante (par exemple $27^\circ C$) à $1000^\circ C$, et aussi le taux de changement de résistance ΔR^1 sur le chauffage de la température ambiante à $1000^\circ C$ ou équivalent, a été
20 mesuré.

Ici, β est exprimé comme $\beta(K) = \ln(R/R_0) / (1/K - 1/K_0)$. Il est à noter que \ln indique le logarithme népérien, tandis que R et R_0 représentent la valeur de résistance du dispositif de thermistance aux hautes
25 températures, de la température ambiante (300K) et $1000^\circ C$ (1273K), et respectivement dans l'atmosphère.

De plus, le taux de changement de la résistance ΔR^1 représente le taux de changement de la résistance du capteur de température dans un test d'endurance à hautes
30 températures dans lequel il est laissé pendant 100 heures à $1100^\circ C$ dans l'atmosphère, exprimé par la formule 1 : $\Delta R^1(\%) = (R'_t/R_t) \times 100 - 100$. Il est à noter que R_t représente la valeur de résistance initiale à une température stipulée t (par exemple $500^\circ C$), et R'_t est
35 la valeur de résistance à la température stipulée t après avoir été laissé pendant 100 heures.

Il en résulte que, dans la gamme de températures de la température ambiante à 1000°C, R_t se trouve être variable entre 50 Ω et 100 k Ω , et β ajustable dans la gamme de 2000-4000K, et ΔR^1 se trouve être stable à un
5 niveau de grossièrement plusieurs % (voir Tableau 1).

Ici, afin d'obtenir les différentes valeurs de R_t , β et ΔR^1 de façon plus sûre, les fractions molaires a et b dans $a(M1M2)O_3.bAl_2O_3$ et $a(M1M2)O_3.b(Al_2O_3.Y_2O_3)$ ont de préférence les relations $0,05 \leq a < 1,0$, $0 < b \leq 0,95$, et
10 $a+b=1$.

Par conséquent, au moyen de ce mode de réalisation, il est possible de fournir un dispositif de thermistance à large gamme qui est capable de détecter des températures sur une large gamme de températures de
15 la température ambiante à 1000°C, et qui comporte des caractéristiques stables avec un petit changement dans sa valeur de résistance tout au long du chauffage de la température ambiante à 1000°C ou équivalent.

De plus, le coefficient de température-résistance β est ajustable dans la gamme de 2000-4000K, plus petit que celui des dispositifs de thermistance conventionnels, ainsi la dispersion dans la valeur de
20 résistance accompagnant les fluctuations dans la température peuvent être rendue plus petite.

25 (Mode de réalisation 2)

Ce mode de réalisation 2 est une méthode de fabrication du corps fritté mixte selon le mode de réalisation 1 mentionné au-dessus, et comporte des
30 première et seconde étapes de préparation de la même manière que la première méthode de fabrication mentionnée au-dessus dans le mode de réalisation 1, mais est caractérisé comme suit.

A savoir, dans l'étape dans laquelle le mélange
35 de calcine et de Al_2O_3 composés dans la formulation 2, est moulu (étape de broyage), la dimension de grains

moyen du mélange après le broyage est amenée au-dessous de la dimension de grains moyen de Al_2O_3 , etc. avant le mélange. Ici, suit une description principalement autour de ce point.

5 La méthode de fabrication de ce mode de réalisation 2 a été mise à jour, lorsque, en examinant la précision de température d'un capteur de température incorporant le dispositif de thermistance fait par la méthode de fabrication du mode de réalisation 1
10 mentionné au-dessus, des résultats ont indiqué qu'il y avait une dispersion dans la précision de température de capteur en capteur. Ici, la méthode d'évaluation de la précision de température a été effectuée par la méthode suivante, à titre d'exemple.

15 Sur la base des données de valeur de résistance-température à partir d'un grand nombre de capteurs de température (par exemple, 100 unités), la déviation standard σ (sigma) de la valeur de résistance à une température stipulée (par exemple 500°C) a été calculée,
20 et six fois la déviation standard σ est prise comme la quantité de dispersion de la valeur de résistance (des deux côtés). La valeur de cette quantité de dispersion de la valeur de résistance lorsqu'elle est convertie à une température et divisée par deux, devient la valeur
25 A, qui est évaluée en termes de l'expression "la précision de température de $\pm A^\circ\text{C}$ ". Il en résulte que la précision de température de $\pm A^\circ\text{C}$ a été trouvée comme ayant une dispersion de $\pm 20-30^\circ\text{C}$.

30 D'un autre côté, lorsque les matériaux de thermistance ont été observés par microscope à balayage électronique (SEM), micro-analyse par sonde électronique (EPMA) et d'autres méthodes, dans le mode de réalisation 1 mentionné au-dessus, la dimension de grains moyen de la calcine obtenue à partir de la première étape de
35 préparation (par exemple, $2-5 \mu\text{m}$ dans le cas du $(\text{M1M2})\text{O}_3$) se trouve être plus grande que la dimension

moyenne de grains de Al_2O_3 , etc. (par exemple, $0,6 \mu\text{m}$ ou moins dans le cas du Al_2O_3) avec lequel il peut être mélangé. Ainsi, les deux ne sont pas mélangés de façon uniforme et il y a une dispersion dans la distribution de composition du corps fritté mixte.

Ainsi, le diamètre moyen du mélange (un mélange de calcine et de Al_2O_3 , etc.) après mélange et broyage dans la seconde méthode de fabrication du premier mode de réalisation au-dessus, a été changé de façon variée, et la relation entre la dimension de particules moyennes et la précision de température de $\pm A^\circ\text{C}$ a été examinée. Il en résulte qu'il a été trouvé que dans l'étape de broyage dans la seconde méthode de fabrication, si la dimension de particules moyennes est amenée au dessous de la dimension moyenne de grains de Al_2O_3 , etc. avant le mélange, la précision de température peut être diminuée au-dessous de $\pm 10^\circ\text{C}$ (se référer au Tableau 2).

A cette fin, un mélangeur de milieux ou équivalent peut être utilisé comme moyen de broyage pour donner une dimension de grains moyen ou fine. De plus, des billes faites de ZrO_2 (par exemple, avec un diamètre de $0,5 \text{ mm}$) peuvent être utilisées comme milieu de broyage dans le mélangeur de milieux.

Au moyen de ce mode de réalisation 2, l'étape de broyage de la seconde étape de préparation est supposée broyer la calcine et le Al_2O_3 , etc. de façon fine pour réaliser un mélange uniforme et réduire la fluctuation dans la composition du corps fritté mixte, de sorte que la dispersion dans la valeur de résistance du dispositif de thermistance peut être réduite.

Par conséquent, en addition aux effets avantageux de la méthode de fabrication mentionnée au-dessus dans le mode de réalisation 1, il est possible de fournir un dispositif de thermistance à large gamme qui est capable d'effectuer une meilleure précision de capteur (plus petite dispersion dans la précision de

température d'un capteur à l'autre) dans la gamme de température partant de la température ambiante à 1000°C.

(Mode de réalisation 3)

5 Ce mode de réalisation 3 est une méthode de fabrication du corps fritté mixte selon le premier mode de réalisation mentionné au-dessus, et comporte des première et seconde étapes de préparation de la même manière que la première méthode de fabrication
10 mentionnée au-dessus dans le mode de réalisation 1, mais est caractérisé comme suit.

A savoir, ce mode de réalisation est caractérisé en ce que durant l'étape dans laquelle l'oxyde de M1 et l'oxyde de M2 sont combinés pour la formation 1 puis
15 mélangés et moulus (étape de mélange), le matériau M2 est mélangé et moulu avec le matériau M1 et la dimension de grains moyen de ce mélange moulu est amenée au-dessous de la dimension moyenne de grains des matériaux M1 avant le mélange et au-dessus de 0,5 μm , puis il est
20 calciné pour obtenir une calcine.

Ici, le broyage dans le broyage-mélange mentionné au-dessus (étape de mélange) peut être effectué par un mélangeur de milieux tel que décrit dans le mode de réalisation mentionné au-dessus 2. Puis, dans
25 la seconde étape de préparation, la calcine est combinée avec du Al_2O_3 etc. et moulue, intégrée avec des fils conducteurs de Pt ou équivalent, moulé dans la forme désirée dans un moule et fritté pour obtenir le dispositif de thermistance sous forme d'un corps fritté
30 mixte.

Ce mode de réalisation vise à effectuer un mélange plus uniforme de la composition au travers du broyage fin uniforme des matériaux M1 et M2, puis réduire la dispersion dans la composition de calcine et
35 supprimer la présence de matériaux bruts qui ne

réagissent pas, réduisant ainsi la dispersion dans la valeur de résistance du dispositif de thermistance.

Par conséquent, en addition aux effets méritoires de la méthode de fabrication mentionnée au-dessus dans le mode de réalisation 1, il est possible de fournir un dispositif de thermistance à large gamme qui peut avoir une meilleure précision de capteur (plus petite dispersion dans la précision de température d'un capteur à l'autre) dans la gamme de température partant de la température ambiante à 1000°C.

Il est à noter que le broyage dans l'étape de broyage de la seconde étape de préparation peut être effectué par un broyeur à billes ou équivalent, mais un broyeur mélangeur de milieu ou équivalent peut être utilisé de la même manière que dans le mode de réalisation 2 mentionné au-dessus. Si cela est fait, en addition aux effets méritoires de ce mode de réalisation, sont ajoutés les effets méritoires du mode de réalisation 2 mentionné au-dessus, dans lequel l'étape de broyage de la seconde étape de préparation est supposée broyer la calcine et le Al_2O_3 etc. finement pour réaliser un mixage uniforme et réduire la fluctuation dans la composition du corps fritté mixte dans les étapes de moulage et de frittage suivantes, ainsi la dispersion dans la valeur de résistance du dispositif de thermistance peut être encore plus réduite.

De plus, dans un capteur de température qui utilise un dispositif de thermistance à large gamme selon les modes de réalisation 2 et 3, la précision de température est supprimée à $\pm 10^\circ C$ ou moins, ainsi ils sont bien adaptés pour l'utilisation dans des contrôleurs de cartes qui nécessitent un haut degré de précision de température, tels que dans les moniteurs de température pour des capteurs d'oxygène d'échappement des automobiles.

(Second aspect)

(Mode de réalisation 4)

Le dispositif de thermistance de ce mode de réalisation est ajusté à un dispositif de thermistance qui est utilisé dans un capteur de température qui peut détecter des températures dans une large gamme de la température ambiante à 1000°C (dispositif de thermistance appelé "à large gamme"). Des capteurs de température qui utilisent le dispositif de thermistance de ce mode de réalisation peuvent par exemple être utilisés comme capteur de température pour détecter les températures des gaz d'échappement d'automobile.

La Figure 1 représente un diagramme structurel du dispositif de thermistance 1 de ce mode de réalisation. Le dispositif de thermistance 1 est fait d'un corps fritté formé globalement sous une forme spécifiée (cylindrique dans cet exemple). Ce dispositif de thermistance 1 consiste en un corps fritté d'oxyde d'une pluralité de métaux tels que Y, Sr, Cr, Fe, Ti ou équivalent, qui sont mélangés à un taux de composition prescrit. Des exemples spécifiques peuvent être $aY(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.bY_2O_3$, $aY(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.bAl_2O_3$, $(Y_{0,9}Ca_{0,1})(Cr_{0,75}Fe_{0,2}Ti_{0,05})O_3$, $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3.MgO.CaO$ ou d'autres compositions.

Dans la Figure 1, les références 11 et 12 indiquent une paire de films conducteurs (électrodes d'acquisition de signaux faite de platine pour détecter la température à partir du changement dans la résistance de ce dispositif de thermistance 1. Bien que cette partie ne soit pas représentée, les deux films conducteurs 11 et 12 sont enterrés à l'intérieur du dispositif de thermistance 1 à une distance fixée loin l'un de l'autre, globalement parallèle à l'axe longitudinal du cylindre du dispositif de thermistance 1.

De plus, leurs parties non enterrées s'étendent à l'extérieur à partir d'une extrémité du dispositif de thermistance 1.

Puis, le dispositif de thermistance 1 avec les
5 fils conducteurs 11 et 12 fixés est assemblé dans un capteur de température 100 comme cela est représenté sur la Figure 2. La figure 2 est une coupe du capteur de température 100. La figure 3 est une coupe au niveau A-A de la Figure 2. Ici, la référence 2 est un couvercle de
10 métal comportant la forme d'un cylindre avec un fond et la référence 3 est un tuyau du métal cylindrique. Le couvercle du métal 2 est assuré sur le rebord extérieur du tuyau métallique 3 au moyen de griffes ou équivalent de sorte que l'intérieur du couvercle de métal 2 soit un
15 espace scellé. De plus, le dispositif de thermistance 1 avec les fils conducteurs 11 et 12 fixés est disposé à l'intérieur du couvercle de métal 2.

De plus, les extrémités extérieures des fils 11 et 12 sont connectées électriquement aux fils
20 conducteurs 31 et 32 afin d'échanger des signaux avec une circuiterie externe (par exemple, une unité de contrôle d'échappement d'automobile (ECU) non représentée). Les localisations des connexions des fils conducteurs 11, 12, 31 et 32 peuvent être soit à
25 l'intérieur soit à l'extérieur du tuyau de métal 3. Il est à noter que comme cela est représenté sur la Figure 3, l'intérieur du tuyau métallique 3 est rempli d'une poudre de magnésie 33 afin d'assurer l'isolation des fils conducteurs 31 et 32 à l'intérieur du tuyau de
30 métal 3.

Le capteur de température 100 peut être disposé avec la pointe du couvercle de métal 2 dans le passage d'un dispositif d'échappement d'automobile, pour
35 détecter la température du gaz d'échappement. En particulier, la température du gaz d'échappement peut être déterminée en utilisant la caractéristique R-T du

dispositif de thermistance, et le signal électrique indiquant la température du gaz d'échappement qui est acquis au travers des fils conducteurs 11, 12, 31 et 32 par la circuiterie externe mentionnée au-dessus.

5 Ensuite, nous décrirons la méthode de fabrication du dispositif de thermistance 1. Il est à noter que des détails seront fournis dans les exemples donnés par la suite. La méthode de fabrication de ce mode de réalisation peut être globalement divisée en une
10 première étape (étape de fabrication du matériau brut en poudre) dans laquelle le matériau brut en poudre contenant les éléments de métal dans la composition stipulée qui constitue le dispositif de thermistance 1, est obtenu au moyen d'une méthode à phase liquide, et
15 une seconde étape (étape de moulage de la thermistance) dans laquelle le matériau brut poudré ainsi obtenu, est granulé, séché, moulé, fritté et ainsi de suite pour obtenir le dispositif de thermistance 1.

20 D'abord, lors de la première étape, une pluralité de composés précurseurs qui contiennent des éléments métalliques qui constituent le dispositif de thermistance 1 est mélangée dans la phase liquide pour former un mélange liquide de la composition stipulée, et un agent de précipitation de sel métallique est ajouté à
25 ce mélange liquide pour précipiter un précipité gélatineux contenant une pluralité d'éléments métalliques. Ensuite, en séchant et chauffant ce précipité, le matériau brut en poudre qui est une composition de poudre contenant une pluralité d'éléments
30 métalliques est formé.

Ici, les composés précurseurs mentionnés au-dessus peuvent être des alkoxides de métal, des acétylacétonates de métal, des carboxylates de métal ou d'autres composés organométalliques, et les exemples
35 inclus : du triéthoxyttrium ($Y(OC_2H_5)_3$), du

diéthoxymanganèse ($\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$), du tris(2,4-pentadione)chrome ($\text{Cr}[\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CHCOCH}_3]_3$) ou équivalent.

De plus, les composés précurseurs peuvent aussi être des composés nitrates, des composés d'oxynitrate, des chlorures, des oxychlorures ou d'autres composés métalliques inorganiques, et des exemples inclus du nitrate d'yttrium ($\text{YNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), du nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), du nitrate de chrome ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), du nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), de l'oxynitrate de titane ($5\text{TiO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou équivalent.

Le solvant dans lequel ces composés précurseurs sont dissous ou dispersés peuvent être sélectionnés en considération de la solubilité et du traitement suivant (séchage, etc.), et des exemples de solvants qui peuvent être utilisés incluent des mélanges de solvant d'éthanol et d'alcool isopropyle ou d'autres solvants organiques, ou de l'eau déminéralisée ou équivalent. De plus, l'agent de précipitation de sel métallique peut être sélectionné de façon appropriée en considération de la solubilité des composés précurseurs dans le mélange solvant, la concentration, la valeur de pH et d'autres conditions afin que le précipité soit précipité de façon efficace. Des exemples d'agent de précipitation incluent de l'eau déminéralisée, du bicarbonate de sodium, de l'éthylène glycol ou équivalent. De plus, dans la formation du mélange de liquide mentionné au-dessus des composés précurseurs, les composés précurseurs mentionnés au-dessus peuvent être mélangés dans le liquide avec un composé complexant pour former un mélange liquide. Par quoi, ce composé complexant réagit avec la pluralité mentionné au-dessus de composés précurseurs pour former un composé complexe métallique composite dans lequel au moins un ou plusieurs éléments métalliques sont coordonnés, et après polymérisation du composé complexe métallique composite, un précipité de

ce composé complexe métallique composite et de son polymère peut être obtenu comme sel métallique.

Ici, le composé complexant mentionné au-dessus devrait de préférence contenir au moins deux groupes de carboxyles comme sites de coordination et au moins un autre site de coordination. A savoir, en ayant trois sites de coordination ou plus, il est capable de coordonner au moins un élément métallique et les sites de coordination restants peuvent être utilisés pour former des chaînes dans la réaction de polymérisation. Des exemples de tels composés complexants incluent l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et de l'acide citrique.

De plus, le précipité gélatineux de sels métalliques précipités à partir du mélange liquide des composés précurseurs peut être séché et chauffé (ou calciné) pour retirer toute humidité ou impureté (composés organiques ou gaz, etc.) qui peuvent être présents. De cette manière, il est possible d'obtenir un matériau brut en poudre qui est une composition de poudre contenant la composition stipulée d'éléments métalliques pour constituer le dispositif de thermistance 1. Ensuite, durant la seconde étape, ce matériau brut en poudre est utilisé pour compléter le dispositif de thermistance 1.

Dans la seconde étape, le matériau brut en poudre ainsi obtenu est granulé, assemblé avec les fils conducteurs 11 et 12 de Pt ou équivalent, moulé sous la forme désirée et fritté (à une température de globalement 1400°C à 1600°C). Ainsi, comme cela est représenté sur la Figure 1, un dispositif de thermistance 1 consistant en un corps fritté avec les fils conducteurs 11 et 12 fixés, est obtenu. Puis ce dispositif de thermistance 1 est assemblé dans le capteur de température 100 comme cela est représenté sur la Figure 2.

L'évaluation des caractéristiques de résistance du dispositif de thermistance 1 est effectuée dans l'état dans lequel il est assemblé dans le capteur de température 100. La dispersion de la valeur de résistance du dispositif de thermistance 1 est évaluée comme la précision de température du capteur de température 100. Le capteur de température 100 est placé dans un four et la valeur de résistance et le coefficient de résistance-température β ont été mesurés sur la gamme de température allant de la température ambiante (par exemple, 27°C) à 1000°C. Ici, β a le même sens que dans le mode de réalisation 1.

La méthode d'évaluation de la précision de température est comme suit. Sur la base des données des valeurs de températures - résistance à partir de 100 capteurs de température, la déviation standard σ (sigma) de la valeur de résistance à la température de 600°C) a été calculée, et six fois la déviation standard σ est prise comme la quantité de dispersion de la valeur de résistance (des deux côtés). La valeur de cette quantité de dispersion de la valeur de résistance lorsqu'elle est convertie en une température et est divisée en deux devient la valeur A, qui est évaluée comme la précision de température de $\pm A^\circ\text{C}$. Comme résultat de cette évaluation pour 100 unités du dispositif de thermistance 1, la précision de température a été trouvée comme étant stable à un niveau de $\pm 2-5^\circ\text{C}$ dans la gamme de la température à 600°C (voir Figure 5).

Ce niveau de précision de température est dans une gamme tout à fait adéquat pour les systèmes qui nécessitent un haut degré de précision comme ceux donnés dans la description du second objet de la présente invention. Par conséquent, au moyen de ce mode de réalisation, la dispersion de la valeur de résistance du dispositif de thermistance peut être réduite au-dessous

du niveau conventionnel de la précision de température ($\pm 20-30^{\circ}\text{C}$ de la température ambiante à 600°C ; voir Tableau 6). De plus, le capteur de température 100 qui utilise le dispositif de thermistance 1 de ce mode de réalisation est capable de réaliser une précision de température meilleure que le niveau conventionnel dans la gamme de la température ambiante à 1000°C .

Au moyen de ce mode de réalisation, puisque la pluralité de composés précurseurs se dissolvent ou sont dispersés dans la phase liquide, elles peuvent être mélangées dans le rapport de composition désiré dans l'état de grains fins de l'ordre atomique ou moléculaire, comme les différents composés précurseurs peuvent être mélangés de façon uniforme. Par conséquent, le matériau brut en poudre contient les éléments métalliques mélangés au rapport de composition désiré de l'ordre atomique ou moléculaire, de sorte que les réactions thermiques dans le traitement de chauffage suivant sont rendues uniformes. Par conséquent, finalement, dans un dispositif de thermistance fabriqué sous forme d'un corps fritté, la dispersion dans la composition des grains de cristal qui constituent le dispositif de thermistance peut être supprimée.

Ici, lorsqu'un microscope à électron analytique (AEM) a été utilisé pour examiner les phases cristallines des grains des phases cristallines qui dominent principalement la valeur de résistance, et une analyse de la composition a été effectuée, pratiquement aucune dispersion conventionnelle dans la composition à partir de la composition idéale n'a été remarquée, l'uniformité des compositions au niveau de l'ordre atomique ou moléculaire a été trouvée. De plus, sur l'utilisation d'un microscope à transmission électronique (TEM) pour observer le dispositif de thermistance 1, les dimensions de grains moyens des différents grains de cristal ont été trouvées comme

étant plus petites que $1\text{ }\mu\text{m}$, étant de très fins grains, de l'ordre de plusieurs nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres qui étaient uniformément dispersés/mélangés dans la composition.

5

(Mode de réalisation 5)

Ce mode de réalisation présente la méthode de fabrication du dispositif de thermistance mentionné au-dessus 1, et spécifiquement un dispositif de thermistance consistant en un corps fritté mixte de $(\text{M1M2})\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ qui est un mélange de la composition $(\text{M1M2})\text{O}_3$ et Y_2O_3 (où M1 est au moins un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi les éléments du groupe 2A ou du Groupe 3A du Tableau Périodique sauf l'élément La, et M2 est au moins un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi les éléments du Groupe 2B, du Groupe 3B, du Groupe 4A, du Groupe 5A, du Groupe 6A, du Groupe 7A ou du Groupe 8 du Tableau Périodique).

Dans ce corps fritté mixte de $(\text{M1M2})\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, en prenant la fraction molaire de $(\text{M1M2})\text{O}_3$ comme étant c, et la fraction molaire de Y_2O_3 mentionnée au-dessus comme étant d, ces fractions molaires c et d devraient de préférence satisfaire les relations $0,05 \leq c < 1,0$, $0 < d \leq 0,95$ et $c+d=1$.

25

En adoptant ces relations, le coefficient de température-résistance β décrit dans le mode de réalisation 1 au-dessus peut être rendu ajustable dans la gamme 2000-4000K, ainsi la dispersion dans la valeur de résistance accompagnant des fluctuations en température peut être rendue plus petite, et ainsi un dispositif de thermistance 1 qui est capable de mesurer les températures sur une large gamme partant de la température ambiante à 1000°C peut être obtenu.

30

De plus, afin d'obtenir un dispositif de thermistance 1 qui est capable de mesurer la température sur une large gamme partant de la température ambiante à

35

1000°C, M1 devrait de préférence être un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi le groupe Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Mg, Ca, Sr, Ba et Sc, tandis que M2 devrait de préférence être un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi le groupe Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Ga, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta et W.

De plus, la méthode de fabrication de ce mode de réalisation comporte les étapes suivantes : une première étape (étape de fabrication du matériau brut en poudre) dans laquelle une pluralité de composés précurseurs contenant les éléments M1, M2 et Y qui constituent le dispositif de thermistance 1 (ci-après appelé les "éléments constitutants") et un agent formant complexe sont mélangés dans la phase liquide pour former un mélange liquide, ladite pluralité de composés précurseurs et ledit agent formant complexe réagissent dans ledit mélange liquide pour former un composé complexe composite dans lequel lesdits éléments constitutants sont coordonnés, puis un agent polymérisant est ajouté auxdits composés complexes composites pour obtenir un polymère contenant lesdits éléments constitutants, et ledit polymère est séché et chauffé pour obtenir les matériaux bruts en poudre qui contiennent lesdits éléments constitutants.

L'acide citrique peut être utilisé comme agent formant complexe mentionné au-dessus et l'éthylène glycol peut être utilisé comme l'agent polymérisant.

L'agent formant complexe d'acide citrique comporte une haute solubilité, ainsi le composé complexe composite peut être préparé à une haute concentration et ainsi le contenu en eau du mélange liquide peut être abaissé, réduisant ainsi les exigences en énergie de chauffage pour le séchage et le traitement de chauffage dans les étapes suivantes.

De plus, en augmentant la concentration en acide citrique, la composition de la thermistance peut être

rendue encore plus uniforme. Cela est dû au fait que la dissociation des éléments du composé complexe composite de retour dans le mélange liquide peut être supprimée, et la dispersion de la composition du dispositif de thermistance ainsi obtenue peut être réduite.

Selon les études faites par les présents inventeurs, il a été trouvé que si le nombre de moles d'acide citrique est pris comme e et le nombre total de moles des éléments M_1 , M_2 et Y qui constituent le dispositif de thermistance est pris comme f , alors en synthétisant les matériaux bruts afin que le nombre de moles e et f soient telles que la relation $1 \leq e/f \leq 30$ soit satisfaite, un dispositif de thermistance 1 comportant une bonne précision de température peut être obtenu.

Il est à noter que jusqu'à une concentration en acide citrique de 20 fois en poids, le polymère obtenu est un liquide visqueux gélatineux, mais si la concentration en acide citrique est augmentée à 30 fois par poids, alors le polymère ne devient pas un liquide visqueux gélatineux, mais plutôt une solution colloïdale dispersée dans le liquide.

Cela est dû au fait que si la concentration d'acide citrique est plus grande que 30 fois par poids, alors le phénomène d'association et d'agglutination des molécules d'acide citrique survient, et le polymère obtenu par la suite devient une solution colloïdale, et l'acide citrique ajouté ne peut pas être utilisé de façon effective dans la formation complexe, ainsi une partie des éléments constituant du dispositif de thermistance restera non-dissociée dans la phase liquide. Pour cette raison, cela crée des problèmes additionnels, tels que la divergence dans la composition à partir de la composition idéale et la divergence dans la composition peut même tendre à devenir plus importante. Par conséquent, la concentration en acide

citrique devrait satisfaire la relation mentionnée au-dessus.

De plus, de la même manière que dans le mode de réalisation 1 au-dessus, ce dispositif de thermistance 1 est assemblé dans un capteur de température 100 et ses caractéristiques de résistance (valeur de résistance à partir de la température ambiante à 1000°C, coefficient de résistance-température β , pression de température $\pm A^\circ C$) ont été évalués. Il résulte de l'évaluation du capteur de température 100 de ce mode de réalisation, que la précision de température à partir de la température ambiante jusqu'à 600°C a été trouvée comme étant stable à un niveau de $\pm 1,5-8^\circ C$ (voir Tableau 7), et la précision de température dans la gamme partant de la température ambiante jusqu'à 1000°C a été trouvée comme étant meilleure que les niveaux conventionnels.

En passant, dans ce mode de réalisation aussi, puisque la pluralité de composés précurseurs se dissolvent ou se dispersent dans la phase liquide, les mêmes effets méritoires que dans le mode de réalisation 4 ci-dessus sont obtenus et, il en résulte que dans un dispositif de thermistance fabriqué sous la forme d'un corps fritté, la dispersion dans la composition des grains cristallins qui constituent le dispositif de thermistance peut être supprimée. Des observations par AEM et TEM ont aussi montré que des résultats similaires à ceux du mode de réalisation 4 ci-dessus ont été obtenus.

(Quatrième aspect)

Ici suit une description du quatrième aspect de la présente invention tel que mis en œuvre par un dispositif de thermistance qui comporte une valeur de résistance de 50 Ω à 100 k Ω dans la gamme de température partant de la température ambiante jusqu'à 1000°C (ci-après référence comme un dispositif de

thermistance à large gamme). Le dispositif de thermistance de ce mode de réalisation peut, par exemple, être utilisé dans un capteur de température pour détecter la température du gaz d'échappement d'une automobile.

La Figure 26 est un diagramme explicatif montrant la constitution schématique vue en coupe du dispositif de thermistance 1 de ce mode de réalisation. Le dispositif de thermistance 1 consiste en une partie thermistance 13 constituée de matériaux de thermistance ayant globalement une forme spécifique et un revêtement anti-réducteur 14 fait d'un matériau anti-réducteur formé à la surface de cette partie thermorésistance 13.

Ici, comme les matériaux thermorésistants qui constituent la partie thermorésistance 13, sur la base des études faites par les présents inventeurs, un corps fritté mixte formé en mélangeant deux types de composés : un matériau de type perovskite (oxyde) qui comporte une valeur de résistance relativement basse et un matériau qui comporte une valeur de résistance relativement haute est préférable afin d'obtenir un dispositif thermorésistant à large gamme.

Les études des présents inventeurs de divers matériaux de type perovskite ont montré que les matériaux devraient avoir de préférence la composition $(M1M2)O_3$ (où M1 est au moins un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi les éléments du Groupe 2A ou du Groupe 3A du Tableau Périodique excluant La, et M2 est au moins un ou plusieurs élément sélectionnés parmi les éléments du Groupe 2B, du Groupe 3B, du Groupe 4A, du Groupe 5A, du Groupe 6A, du Groupe 7A ou du Groupe 8 du Tableau Périodique).

Il est à noter que La est fortement hygroscopie et réagit avec l'humidité dans l'atmosphère pour produire des hydroxydes instables qui pourraient

endommager le dispositif de thermistance, aussi il ne doit pas être utilisé comme M1.

De plus, comme les divers éléments dans $(M1M2)O_3$, M1 est de préférence un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi Mg, Ca, Sr, Ba (Groupe 2A du Tableau périodique), Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Sc (Groupe 3A), tandis que M2 est de préférence un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi Zn (Groupe 2B), Al, Ga (Groupe 3B), Ti, Zr, Hf (Groupe 4A), V, Nb, Ta (Groupe 5A), Cr, Mo, W (Groupe 6A), Mn, Tc, Re (Groupe 7A), Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir ou Pt (Groupe 8).

Comme matériau comportant une valeur de résistance relativement haute, selon les études des présentes inventeurs, Y_2O_3 (oxyde d'yttrium) ou Al_2O_3 (oxyde d'aluminium), qui comportent une valeur de résistance relativement haute et qui stabilisent la valeur de résistance de la thermistance, ont été trouvés comme étant avantageusement utilisables.

La partie thermorésistante 13 peut être faite d'un corps fritté mixte de $(M1M2)O_3.Y_2O_3$ obtenu en frittant un mélange de $(M1M2)O_3$ et Y_2O_3 mentionnés au-dessus, ou la partie thermorésistante 13 peut être faite d'un corps fritté mixte de $M1M2)O_3.Al_2O_3$ obtenu en frittant un mélange de $(M1M2)O_3$ et Al_2O_3 mentionnés au-dessus.

D'un autre côté, le revêtement anti-réducteur 14 ne devrait pas permettre à l'oxygène de passer au travers et devrait être fait d'un matériau anti-réducteur qui comporte une valeur de résistance plus haute que celle du matériau thermorésistant qui constitue la partie thermorésistante 13 (c'est-à-dire le corps fritté mixte mentionné au-dessus). Le matériau anti-réducteur mentionné au-dessus devrait de préférence contenir un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi le groupe de Y, Al et Si. Cette composition est de préférence une composition sélectionnée parmi le groupe

de Y_2O_3 (yttria), Al_2O_3 (oxyde d'aluminium), SiO_2 (oxyde de silicium), $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $3Al_2O_3.2SiO_2$ (mullite) et Y_2SiO_5 .

Comme cela est représenté sur la Figure 26, une
5 paire de liaisons conductrices faites de platine ou équivalent (éléments électriquement conducteur) 11, 12 est prévu sur le dispositif thermorésistant 1 afin de détecter la température à partir du changement dans la résistance du dispositif. Les deux fils conducteurs 11
10 et 12 pénètrent le revêtement anti-réducteur 14 avec une extrémité enterrée dans la partie thermorésistante 13. Il est à noter que, bien que cela ne soit pas représenté, la partie des deux câbles conducteurs 11 et 12 enterrée dans la partie thermorésistante 13 sont
15 disposés à une distance fixe loin l'un de l'autre. Comme cela est décrit au-dessus, le matériau anti-réducteur comporte une résistance électrique plus importante que le matériau thermorésistant qui constitue la partie thermorésistante 13 et est une résistance, ainsi le
20 revêtement anti-réducteur 14 peut éviter un court-circuit entre les deux fils conducteurs 11 et 12.

Le dispositif de thermistance 1 mentionné au-dessus avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés est
25 assemblé dans un capteur de température 100 comme cela est représenté sur la Figure 27. La figure 27 est un diagramme explicatif montrant l'intérieur du couvercle de métal du capteur de température 100 en perspective. La Figure 28 est une vue en coupe au niveau A-A de la Figure 27. Dans les Figures 27 et 28, la référence 2 est
30 un couvercle de métal cylindrique et la référence 3 est un tuyau métallique. Les extrémités des fils conducteurs 11 et 12 vis-à-vis des extrémités enterrées dans la partie de thermistance 13 sont électriquement connectées aux fils 31 et 32 afin d'échanger des signaux avec la
35 circuiterie externe (par exemple, une unité de contrôle d'échappement d'automobile (ECU). Les localisations des

connexions parmi les câbles conducteurs 11, 12, 31 et 32 peuvent être soit à l'intérieur soit à l'extérieur du tuyau métallique 3. Comme cela est représenté sur la Figure 28, l'intérieur du tuyau métallique 3 est rempli
5 de poudre de magnésie 33 afin d'assurer l'isolation des fils conducteurs 31 et 32 à l'intérieur dans le tuyau de métal 3. Le couvercle de métal 2 est assuré au rebord extérieur du tuyau de métal 3 au moyen de griffes ou équivalent, de sorte que l'intérieur du couvercle de
10 métal 2 soit un espace scellé.

Ensuite, la méthode de fabrication du dispositif de thermistance 1 sera décrite. D'abord, le cas de l'utilisation d'un corps fritté mixte de
15 $(M1M2)O_3.Y_2O_3.Al_2O_3$ comme partie thermorésistante 13 sera décrite. La méthode de fabrication dans ce cas peut être globalement divisée en une première et une seconde étape.

Premièrement, les matériaux bruts pour M1 et M2, qui sont des oxydes de M1 ($M1Ox$) et des oxydes de M2
20 ($M2Ox$) et Y_2O_3 (qui peuvent être les mêmes que $M1Ox$), sont combinés (formulation 1), mélangés et moulus en utilisant un broyeur-mélangeur de milieux ou équivalent (étape de mélange) puis sujets à la calcination à une température d'environ $1100^{\circ}C$ à approximativement $1300^{\circ}C$
25 (étape de calcination). Une composition de $(M1M2)O_3.Y_2O_3$ est obtenue comme calcine. C'est la fin de la première étape de préparation.

Puis, la quantité appropriée de cette calcine ainsi obtenue est pesée (formulation 2) et la calcine
30 pesée est moulue (étape de broyage), intégrée avec des fils conducteurs de Pt ou équivalent, moulée sous une forme désirée dans un moule (étape de moulage) et frittée à une température d'environ $1400^{\circ}C$ à approximativement $1600^{\circ}C$ (étape de frittage). De cette
35 manière, un corps fritté mixte (partie thermorésistante 13) avec des câbles 11 et 12 fixés, est obtenue.

Ensuite, la surface de la partie thermorésistante 13 est recouverte par immersion avec les précurseurs du matériau anti-réduction dans l'état liquide (étape de revêtement par immersion) et le frittage est effectué à une température d'approximativement 1400°C à approximativement 1600°C (étape de frittage). Ainsi, un dispositif de thermistance 1 avec un revêtement anti-réducteur 14 formé à sa surface est obtenu. C'est la fin de la seconde étape de préparation.

Puis, le cas où l'on utilise un corps fritté mixte de $(M1M2)O_3 \cdot Al_2O_3$ comme partie thermorésistante 13 sera maintenant décrit. La méthode de fabrication dans ce cas peut aussi être largement divisée en première et seconde étapes. Cependant, la différence réside en ce que après que la calcine ait été obtenue dans la première étape de préparation, la calcine est combinée avec de l' Al_2O_3 dans la formulation 2 de sorte que la valeur de résistance et le coefficient résistance-température désirées sont obtenus.

D'abord, lors de la première étape de préparation, en démarrant avec les matériaux bruts pour M1 et M2, la formulation 1, l'étape de mélange et l'étape de calcination sont mises en œuvre pour obtenir la composition $(M1M2)O_3$ comme calcine.

Puis, la quantité appropriée de cette calcine ainsi obtenue est pesée et combinée avec du Al_2O_3 de sorte que la valeur de résistance et le coefficient de température-résistance désirés sont obtenus (formulation 2). La calcine pesée est soumise à l'étape de broyage, à l'étape de moulage et à l'étape de frittage pour obtenir un corps fritté mixte (partie thermistance 13) avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés. Ensuite, l'étape de revêtement par immersion et l'étape de formation de revêtement sont mises en œuvre pour obtenir le dispositif de thermistance 1.

Il est à noter que dans le cas de $(M1M2)O_3.Y_2O_3$ aussi, il est possible d'obtenir du $(M1M2)O_3$ comme calcine dans la première étape de préparation, et de combiner la calcine $(M1M2)O_3$ avec Y_2O_3 pour la formulation 2 dans la seconde étape de préparation, de sorte que le coefficient de résistance-température et la valeur de résistance désirée sont obtenus, et en continuant vers l'étape de frittage pour obtenir un corps fritté mixte de $(M1M2)O_3.Y_2O_3$.

Durant l'étape de revêtement par immersion mentionnée au-dessus, un liquide contenant un composé organométallique peut être utilisé. Un alcoolate (alkoxyde de métal) contenant un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi le groupe de Y, Al et Si peut être utilisé comme composé organométallique.

En effectuant le revêtement par immersion utilisant le liquide contenant ces composés organométalliques, les composés organométalliques qui sont les précurseurs du matériau anti-réducteur peuvent être appliqués à la surface de la partie thermorésistante 13. Ainsi, le revêtement anti-réducteur 14 fait de Y_2O_3 , Al_2O_3 , $Y_3Al_5O_{12}$, mullite, Y_2SiO_5 ou équivalent durant l'étape de formation de film, est formé comme matériau anti-réducteur.

Dans la formulation 1 et la formulation 2 mentionnées au-dessus, il est préférable d'ajouter une aide au frittage afin d'améliorer les caractéristiques de frittage et équivalent du corps fritté mixte. Il résulte des études des présents inventeurs sur diverses aides au frittage, qu'il a été trouvé que l'utilisation d'au moins une aide au frittage sélectionnée parmi le groupe de CaO , $CaCO_3$, $CaSiO_3$ ou SiO_2 est préférable afin d'obtenir un dispositif de thermorésistance avec une densité frittée supérieure, pour stabiliser la valeur de résistance du dispositif de thermorésistance, et pour réduire la dispersion dans les valeurs de

résistance par rapport aux fluctuations dans la température de frittage.

Dans la partie thermorésistante 13 du dispositif de thermorésistance 1 obtenue de cette manière, les composés de type perovskite $(M_1M_2)O_3$ et Y_2O_3 (ou Al_2O_3) sont mélangés de façon uniforme via leurs limites de grains.

Un capteur de température 100 utilisant un dispositif de thermorésistance 1 a été placé dans un four à haute température et la valeur de résistance et le coefficient de résistance-température β ont été mesurés sur la gamme de température partant de la température ambiante (par exemple $27^\circ C$) à $1000^\circ C$, avec le taux de changement de résistance ΔR^2 durant le vieillissement thermique à $900^\circ C$. Ici, ce vieillissement thermique fera que le dispositif de thermorésistance 1 sera soumis aux effets d'une atmosphère réductrice à l'intérieur du couvercle de métal 2, ainsi le taux mentionné au-dessus de changement de résistance ΔR^2 devient un indice pour l'évaluation de la stabilité de la valeur de la résistance du dispositif de thermistance 1 dans ce mode de réalisation.

Ici, β comporte le même sens que dans le mode de réalisation 1 ci-dessus. De plus, le taux de changement de résistance ΔR^2 représente le taux de changement de la résistance du capteur de température dans une atmosphère réductrice comme donné au-dessus, exprimée par la formule : $\Delta R^2(\%) = (R_{max_t}/R_t) \times 100 - 100$. Ici R_t représente la valeur de résistance initiale à une température stipulée t , (par exemple, $600^\circ C$) et R_{max_t} est la valeur de résistance maximum de R_t durant le vieillissement thermique à $900^\circ C$.

Il en résulte que, dans la gamme de températures de la température ambiante à $1000^\circ C$, R_t a été trouvé comme étant variable entre 50Ω et $100 k\Omega$, et β est ajustable dans la gamme de $2000-4000K$, et ΔR^2 a été

trouvé comme étant stable à un niveau de + (plus) plusieurs % (voir Tableaux 9 et 10).

Ainsi, selon ce mode de réalisation, en adoptant une structure de dispositif dans laquelle le revêtement anti-réducteur 14 est formé, il est possible de fournir un dispositif de thermorésistance 1 qui comporte une petite valeur de taux de changement de résistance ΔR^2 et des caractéristiques stables (stabilité de la valeur de résistance) même si le dispositif lui-même est soumis à un environnement réducteur.

De plus, selon ce mode de réalisation, puisqu'il n'y a pas besoin de mettre en œuvre le traitement de vieillissement thermique à haute température (approximativement 900°C) pendant une longue durée (approximativement 100 heures), il est possible de réduire les étapes de fabrication et d'abaisser les coûts des capteurs.

De plus, en faisant en sorte que la partie thermorésistante 13 ait le corps fritté mixte mentionné au-dessus, le capteur comporte des excellentes caractéristiques résistance-température, par quoi sa valeur de résistance est 50 Ω à 100 k Ω sur la gamme de température partant de la température ambiante à 1000°C, ainsi il est possible de fournir un dispositif de thermistance qui est capable de détecter des températures sur une large gamme de températures de la température ambiante à 1000°C.

Afin de réaliser les différentes valeurs de la valeur de résistance (R_t), de gamme et de β de façon plus fiable, les fractions molaires a et b dans $a(M1M2)O_3.bY_2O_3$ et $a(M1M2)O_3.bAl_2O_3$ ont de préférence les relations $0,05 \leq a < 1,0$, $0 < b \leq 0,95$ et $a+b=1$. Dans un corps fritté mixte, les fractions molaires peuvent varier sur une large gamme de sorte que, en mélangeant de façon appropriée et en frittant les deux $(M1M2)O_3$ et Y_2O_3 (ou Al_2O_3), la valeur de résistance et le coefficient de

résistance-température peuvent être contrôlés de façon variée sur une large gamme de compositions.

Ensuite, la présente invention sera décrite avec plus de détail au moyen des exemples de travail 1 à 33 et des exemples comparatifs 1 à 2, mais la présente invention n'est absolument pas limitée à ces exemples de travail.

Il est à noter que les exemples de travail 9 à 17 sont utilisés pour expliquer le mode de réalisation 4 mentionné au-dessus, tandis que les exemples de travail 18 à 23 sont utilisés pour expliquer le mode de réalisation 5 mentionné au-dessus.

De plus, dans les exemples de travail 24 à 28, la partie thermorésistante 13 est faite du corps fritté mixte $(M1M2)O_3.Y_2O_3$ où M1 est Y et M2 est Cr et Mn, ainsi cela est mis en œuvre sur le corps fritté mixte $Y(CrMn)O_3.Y_2O_3$. Dans des exemples de travail 29 à 33, la partie thermorésistante 13 est faite du corps fritté mixte $(M1M2)O_3.Al_2O_3$ où M1 est Y et M2 est Cr et Mn, ainsi cela est mis en œuvre sur le corps fritté mixte $Y(CrMn)O_3.Al_2O_3$.

EXEMPLES DE TRAVAIL

(Exemple de travail 1)

L'exemple de travail 1 est un exemple de $(M1M2)O_3$ où M1 est Y, M2 est Cr et Mn de sorte que $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ et Al_2O_3 sont utilisés pour obtenir le corps fritté mixte $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.Al_2O_3$.

La Figure 4 représente le procédé de fabrication du dispositif de thermistance de l'exemple de travail 1. Ce procédé de fabrication peut être globalement divisé en une première étape de préparation à partir de la formulation 1 jusqu'à ce que du $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ soit obtenu, et une seconde étape de préparation à partir de la composition de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ ainsi obtenu avec du

Al_2O_3 , etc. (formulation 2) jusqu'à ce que le dispositif de thermistance soit obtenu.

Durant la première étape de préparation, tout d'abord, Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 chacun avec une pureté de 99,9 % ou plus sont préparés, et le Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 sont chacun pesés afin que le rapport moléculaire de y:Cr:Mn devienne 2:1:1 dans un poids total de 500 g (formulation 1).

Afin de mélanger le matériau ainsi pesé, un broyeur à bille est préparé en plaçant 2,5 kg de billes de diamètre de 15 mm et 2,5 kg de billes de diamètre de 20 mm fait de Al_2O_3 ou de Zr_2O_3 dans un pot en plastique (capacité de 5 litres). La quantité totale du Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 est placée dans ce pot et 1500 cm^3 d'eau déminéralisée est ajoutée, puis le mélange est effectué à

60 tours/minute pendant 6 à 12 heures (étape de mélange). Ici, le mélange après le traitement de mélange a été évalué en utilisant un granulomètre à laser, et les résultats indiquent que la dimension moyenne des grains est de 1,7 μm (voir Tableau 2).

Le mélange épais de Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 obtenu après le procédé de mélange a été transféré dans un récipient d'évaporation en porcelaine et séché pendant 12 heures à 150°C en utilisant un sécheur à air chaud pour obtenir un mélange solide de Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 . Ensuite, cette solution solide a été soumise à un broyage dans une machine à mélange et à broyage et passée au travers d'un tamis de mailles 30 # pour obtenir un mélange de poudre de Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 .

Durant l'étape de calcination, ce mélange de poudre a été placé dans un creuset de 99,3 % de Al_2O_3 et calciné pendant 1 à 2 heures à 1100 à 1300°C dans un four à haute température dans l'air pour obtenir du $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$. Le $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ qui est devenu un solide de type compact dans la calcination a été broyé

grossièrement dans une machine à mélange et à broyage et passé au travers d'un tamis de mailles de 30 # pour obtenir une poudre.

Lorsque ce $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ est utilisé seul comme matériaux de thermistance, il montre une faible résistance et un faible coefficient de résistance-température de 1000 à 4000K. Afin d'obtenir un matériau de thermistance à large gamme, ce $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ est utilisé avec du Al_2O_3 , qui est un matériau qui stabilise la basse résistance de la thermistance.

Durant la seconde étape de préparation, d'abord, le $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ en poudre et le Al_2O_3 en poudre commercial (pureté de 99,9 % ou plus, dimension moyenne de grains de 0,6 μm) sont pesés pour obtenir le rapport molaire de formulation $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3:Al_2O_3$ de 40:60 dans un poids total de 500 g.

Ici, si les fractions molaire de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ et Al_2O_3 sont respectivement données comme a et b, ($a+b=1$), alors ces valeurs deviennent $a=0,38$ et $b=0,62$ pour correspondre au rapport molaire de formulation donné au-dessus.

De plus, le SiO_2 et $CaCO_3$ qui assurent la phase liquide dans la gamme de température de 1500 à 1650°C durant le frittage, sont utilisés comme aides au frittage. Le SiO_2 est ajouté dans la quantité de 3 % en poids et le $CaCO_3$ dans la quantité de 4,5 % en poids du poids total (500 g) des $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ et Al_2O_3 mentionnés au-dessus (formulation 2).

Ensuite, durant l'étape de broyage ("Mélange et broyage" dans la Figure), les $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$, Al_2O_3 , SiO_2 et $CaCO_3$ mentionnés au-dessus sont placés dans un broyeur à bille préparé en plaçant 2,5 kg de billes de diamètre de 15 mm et 2,5 kg de billes de diamètre de 20 mm de Al_2O_3 ou de Zr_2O_3 dans un pot en plastique (capacité de 5 litres). Ensuite, 1500 cm^3 d'eau

déminéralisée est ajoutée, et le mélange est effectué à 60 tours/minute pendant 4 heures.

De plus, dans le procédé de broyage mentionné au-dessus, à la partie solide du $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ et Al_2O_3 est ajouté un liant d'alcool polyvinylique (PVA) dans la quantité de 1 g par 100 g du mélange de poudre de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ et Al_2O_3 tandis que le mélange est mélangé et moulu. Ici, le mélange après le traitement de mélange a été évalué en utilisant un granulomètre à laser, et les résultats ont indiqué que la dimension de grains moyenne était de 2,5 μm (voir Tableau 2).

Le mélange épais moulu de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ et Al_2O_3 obtenu après le mélange et le broyage a été granulé et séché dans un sécheur par pulvérisation pour obtenir un mélange de poudre de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ et Al_2O_3 . Ce mélange de poudre devient le matériau brut de thermistance.

Ensuite, durant l'étape de moulage, ce matériau brut de thermistance a été utilisé dans un moule avec un diamètre intérieur de 1,74 mm, dans lequel ont été insérés des fils conducteurs faits de Pt 100 (pur platine) avec des dimensions (diamètre extérieur x longueur) de 0,3 mm x 10,5 mm. Le mélange a été effectué à une pression d'environ 1000 kgf/cm² pour obtenir un dispositif de thermistance moulé avec un diamètre extérieur de 1,75 mm avec des fils conducteurs attachés.

Durant l'étape de frittage, ce dispositif de thermistance moulé a été placé sur un support ondulé ("corrugated layer" en langue anglaise) fait de Al_2O_3 et fritté pendant 1 à 2 heures à 1400 à 1600°C dans l'air pour obtenir un dispositif de thermistance fait de $aY(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.bAl_2O_3$ avec un diamètre extérieur de 1,60 mm.

La Figure 1 représente le dispositif de thermistance 1 ainsi obtenu. Les extrémités des deux fils conducteurs parallèles 11 et 12 sont enterrées dans

la partie de thermistance cylindrique 13 avec un diamètre extérieur de 1,60 mm. Ce dispositif de thermistance 1 est assemblé en un capteur de température typique 100 comme cela est représenté sur les Figures 2 et 3.

Comme cela est représenté sur la Figure 2, le dispositif de thermistance 1 est disposé à l'intérieur d'un boîtier de métal tubulaire 2 résistant à la chaleur. Bien que cela ne soit pas représenté, les fils conducteurs 11 et 12 sont connectés aux fils conducteurs 31 et 32 du tuyau métallique 3 qui passe au travers de l'intérieur du tuyau de métal 3. Comme cela est représenté sur la Figure 3, l'intérieur du tuyau de métal 3 est rempli de poudre de magnésie 33 afin d'assurer l'isolation des fils conducteurs 31 et 32 dans le tuyau de métal 3. Cela complète le capteur de température.

Il est à noter, dans cet exemple de travail et dans les autres exemples de travail 2 à 8 et dans les exemples comparatifs 1 et 2, le dispositif de thermistance et le capteur de température ainsi fabriqué comportent la même structure que ceux représentés dans les Figures 1 à 3, de sorte que l'explication est omise. Cependant, la composition du matériau pour le corps fritté mixte est naturellement celle donnée dans chaque exemple.

De plus, durant la seconde étape de préparation mentionnée au-dessus, les matériaux sont aussi pesés pour donner un rapport molaire de formulation $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3:Al_2O_3$ de 95:5 et 5:95, et des dispositifs de thermistance sont fabriqués par la suite par la même méthode et assemblés dans le capteur de température. Ici, les dispositifs individuels dans lesquels le rapport molaire de formulation $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3:Al_2O_3$ est 40:60, 95:5 et 5:95 sont respectivement appelés

dispositif numéro 1, dispositif numéro 2 et dispositif numéro 3.

Un capteur de température 100 utilisant un dispositif de thermistance 1 a été placé dans un four à hautes températures et les caractéristiques de température de la valeur de résistance ont été mesurées sur la gamme de température partant de la température ambiante (par exemple, 27°C) à 1000°C de la même manière que dans le mode de réalisation 1 au-dessus. Le Tableau 1 représente les résultats de l'évaluation.

Ici, le Tableau 1 représente les résultats de l'évaluation des caractéristiques de résistance-température des dispositifs de thermistance des exemples de travail 2 à 4 donnés ci-après. Comme cela a été décrit au-dessus, les exemples de travail 1 à 4 représentent le même corps fritté mixte fabriqué par différentes méthodes de fabrication, comme cela est évident à partir du Tableau 2, même si différentes méthodes de fabrication sont utilisées, une caractéristique résistance-température similaire est obtenu pour chaque rapport molaire de formulation de a:b.

Comme cela est représenté dans le Tableau 1, avec le dispositif de thermistance de cet exemple de travail 1, lorsque les fractions molaires ($a+b=1$) de $a(M1M2)O_3.bAl_2O_3$ sont dans les gammes de $0,05 < a < 1,0$ et $0 < b < 0,95$, le capteur comporte la valeur de résistance basse requise de 50 Ω à 100 k Ω et le coefficient de température-résistance β montre la gamme de 2000 à 4000K, ainsi la valeur de résistance et le coefficient de température-résistance peuvent être contrôlés sur une large gamme. Par conséquent, le capteur est capable de détecter des températures sur toute la gamme de température partant de la température ambiante jusqu'à 1000°C.

De plus, à partir des résultats du test d'endurance à haute température (taux de changement de résistance ΔR^1) aussi, il a été trouvé qu'il est possible de fournir un matériau de thermistance à large
5 gamme qui a des caractéristiques stables où le changement dans la valeur de résistance est petit. Par conséquent, le dispositif de thermistance de cet exemple de travail 1 réalise l'objet de la présente invention.

10 (Exemple de travail 2)

Dans l'exemple de travail 2, comme le matériau brut utilisé pour obtenir le corps fritté mixte $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3 \cdot Al_2O_3$ ($M1=Y$, $M2=Cr$, Mn), d'abord du $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ est préparé. La Figure 5 représente le
15 procédé de fabrication du dispositif de thermistance de l'exemple de travail 2. Cet exemple est une méthode de fabrication basée sur la première méthode de fabrication décrite dans le mode de réalisation 2 mentionné au-dessus, mais l'étape de broyage dans la seconde étape de
20 préparation est effectuée dans un mélangeur de milieux à la place d'un broyeur à billes.

Comme matériaux de départ de Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 , des matériaux avec une haute pureté de 99,9 % ou plus sont utilisés pour chacun. Il est à noter que les
25 dimensions de grain moyen de Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 sont de 1,0 μm , 2,0 à 4,0 μm et 7,0 à 15,0 μm , respectivement. La dimension de grains moyen de chacun des matériaux bruts sont les mêmes que dans l'exemple de travail 1 mentionné au-dessus, et dans les exemples de travail 3 à
30 8 et les exemples comparatifs 1 à 2 présentés au-dessus.

Dans la première étape de préparation (dans la Figure 5, à partir de la formulation 1 jusqu'à $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$), tout d'abord, le $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ est préparé en pesant le Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 afin que le
35 rapport molaire de $Y:Cr:Mn$ devienne 2:1:1 dans un poids total de 500 g (formulation 1).

Afin de mélanger le matériau ainsi pesé, un broyeur à billes est préparé en plaçant 2,5 kg de billes de diamètre de 15 mm et 2,5 kg de billes de diamètre de 20 mm fait de Al_2O_3 ou de Zr_2O_3 dans un pot en plastique (capacité de 5 litres), 1500 cm^3 d'eau déminéralisée sont ajoutés et ensuite le mélange est effectué à 60 tours/minute pendant 4 heures (étape de mélange). Ici, le mélange après le procédé de mélange a été évalué en utilisant un granulomètre à laser, et les résultats ont indiqué que la dimension de grains moyen était de 1,7 μm (voir Tableau 2). Cela est plus grand que la dimension moyenne de grains de 1,0 μm pour le Y_2O_3 avant le mélange.

Le mélange épais de Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 obtenu après le procédé de mélange a été transféré dans un récipient d'évaporation en porcelaine et séché pendant 12 à 17 heures à 100 à 150°C en utilisant un sécheur à air chaud pour obtenir un mélange solide de Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 . Ensuite, ce mélange solide a été soumis à un broyage grossier dans une machine à mélanger et broyer et passé au travers d'un tamis de mailles 30 # pour obtenir un mélange de poudre de Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 .

Durant l'étape de calcination, ce mélange de poudre de Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 a été placé dans un creuset de 99,3 % de Al_2O_3 et calciné pendant 2 heures à 1100°C dans un four à haute température dans un environnement de pression atmosphérique (dans l'air) pour obtenir du $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$. Le $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ qui est devenu un solide de type compact durant la calcination a été soumise à un broyage grossier dans une machine à mélange et à broyage et passé au travers d'un tamis de mailles de 30 # pour obtenir une poudre.

Le $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ mentionné au-dessus a été utilisé avec du Al_2O_3 comme matériaux pour cette thermistance.

Dans la seconde étape de préparation (dans la Figure 5, à partir de la formulation 2), d'abord, le $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ en poudre (dimension moyenne de grains de 2 à 5 μm) et le Al_2O_3 (dimension moyenne de grains de 0,6 μm) sont pesés pour obtenir le rapport molaire de formulation $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3:Al_2O_3$ de 40:60 dans un poids total de 2000 g.

De plus, le SiO_2 et $CaCO_3$, qui assurent la phase liquide dans la gamme de température de 1500 à 1650°C durant le frittage, sont utilisés comme aide au frittage. Le SiO_2 est ajouté dans la quantité de 3 % en poids et le $CaCO_3$ dans la quantité de 4,5 % en poids du poids total (2000 g) du $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ et Al_2O_3 mentionnés au-dessus (formulation 2).

Par conséquent, le poids total du $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$, Y_2O_3 , SiO_2 et $CaCO_3$ donne 2150 g de matériaux bruts broyés.

Ensuite, durant l'étape de broyage ("Mélange et broyage" dans la Figure 5), afin d'effectuer un broyage fin des matériaux bruts de thermistance, un broyeur "à perles" ("pearl mill" en langue anglaise) (fabriqué par Ashizawa Co., Ltd., modèle RVIV, capacité effective : 1,0 litre, capacité réelle 0,5 litre) a été utilisé comme mélangeur de milieux. Les conditions de fonctionnement pour ce broyeur à perles nécessitent l'utilisation de 3,0 kg de balles de zircone de 0,5 mm de diamètre comme milieu de broyage, et que 80 % du volume de la chambre de mixage soient remplis de balles de zircone.

Les conditions de fonctionnement sont ajustées à une vitesse périphérique de 12 m/s et à une vitesse de rotation de 3100 tours/minute. Il est à noter que 4,5 litres d'eau distillée ont été utilisés comme agent de dispersion pour les 2150 g de matériau brut devant être moulu, et l'agent de dispersion et le liant ont été ajoutés de façon simultanée, puis le mélange et le

broyage ont été effectués pendant 10 heures. Un liant d'alcool polyvinylique (PVA) a été ajouté dans la quantité de 1 g pour 100 g du matériau brut devant être moulu.

5 Le matériau brut après le traitement de mélange a été évalué en utilisant un granulomètre à laser et les résultats ont indiqué que la dimension de grains moyen était de 0,4 μm (voir Tableau 2). Cela est plus petit que la dimension de grains moyen du Al_2O_3 avant le
10 mélange, qui était de 0,6 μm .

Le matériau épais brut ainsi obtenu a été granulé et séché dans un sécheur par pulvérisation sous des conditions d'une chambre de séchage de température d'admission de 200°C et de température de sortie de
15 120°C. Les granulés de matériau de thermistance ainsi obtenus étaient sphériques avec une dimension de grains moyen de 30 μm , et ces granulés ont été utilisés pour mouler le dispositif de thermistance.

L'étape de moulage a été effectuée par une
20 méthode de moulage par moule dans laquelle des fils conducteurs de Pt 100 avec des dimensions (diamètre extérieur x longueur) de 0,3 mm x 10,5 mm ont été insérés dans un moule mâle, et les granulés ont été placés dans un moule femelle avec un diamètre intérieur
25 de 1,74 mm et le moulage a été effectué à une pression d'environ 1000 kgf/cm^2 pour obtenir un dispositif de thermistance moulé avec du fil attaché. Dans l'étape de frittage, ce dispositif de thermistance moulé a été placé dans un support ondulé fait de Al_2O_3 et fritté
30 pendant 1 à 2 heures à 1500 à 1600°C pour obtenir un dispositif de thermistance.

Le dispositif de thermistance ainsi obtenu et un capteur de température qui incorpore ce dispositif de thermistance ont la même structure que ceux représentés
35 dans les Figures 1 à 3. De plus, durant la seconde étape de préparation mentionnée au-dessus, les matériaux sont

aussi pesés pour donner un rapport molaire de formulation $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3:Al_2O_3$ de 95:5 et 5:95, et des dispositifs de thermistance ont été fabriqués par la suite par la même procédure et assemblés dans des capteurs de température.

Ici, les dispositifs individuels de cet exemple de travail 1 dans lequel le rapport molaire de formulation $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3:Al_2O_3$ a:b est 40:60, 95:5 et 5:95 sont respectivement appelés dispositif numéro 4, dispositif numéro 5, et dispositif numéro 6. Le Tableau 1 représente les résultats de l'évaluation des caractéristiques de résistance-température des capteurs de température avec les dispositifs de thermistance des dispositifs numéro 4 à 6. Ainsi, cet exemple de travail 2 peut aussi fournir des dispositifs de thermistance qui comportent les mêmes effets méritoires que ceux de l'exemple 1 par rapport aux caractéristiques de température-valeur de résistance du dispositif de thermistance.

De plus, les dispositifs de thermistance de cet exemple 2 ont été soumis à l'évaluation de la précision de température par la méthode décrite dans le mode de réalisation 2 au-dessus. Ici, le tableau 2 représente la précision de température ($\pm^\circ C$) trouvé au moyen de la méthode décrite dans le mode de réalisation 2 au-dessus pour les dispositifs de thermistance des exemples de travail 1 à 8 (a:b=40:60):

Il est noter que dans le Tableau 2, $Y(CrMn)O_3$ indique $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ et Y_2O_3 . De plus, la dimension moyenne de grains après le mélange (μm) indique la dimension moyenne des grains dans les mélanges après les procédés de mélange durant l'étape de mélange de la première étape de préparation (dans cet exemple, le 1,7 μm donné au-dessus). La dimension moyenne de grains après broyage (μm) indique la dimension de grains moyen dans la pâte épaisse du matériau brut après le broyage

durant l'étape de broyage de la seconde étape de préparation (dans cet exemple, le 0,4 μm donné au-dessus). Cela s'applique à l'exemple de travail 1 et aux exemples de travail 3 à 8.

5 Le dispositif de thermistance du dispositif numéro 4 (a:b=40:60) de cet exemple de travail 2 a montré une précision de température de $\pm 10^\circ\text{C}$, ce qui était une excellente valeur comparée à celle $\pm 23^\circ\text{C}$ du
10 dispositif de thermistance du dispositif numéro 1 (a:b=40:60) de l'exemple de travail 1 préparé par la méthode conventionnelle.

(Exemple de travail 3)

Dans l'exemple de travail 3, les matériaux bruts
15 utilisé Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 et CaCO_3 sont utilisés pour obtenir le corps fritté mixte $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M1}=\text{Y}$, $\text{M2}=\text{Cr}$, Mn). La Figure 6 représente le procédé de fabrication du dispositif de thermistance de l'exemple de travail 3.

20 Cet exemple est une combinaison de la première méthode de fabrication et de la seconde méthode de fabrication décrite dans les modes de réalisation 2 et 3 mentionnés au-dessus. Dans cet exemple, un broyeur de moulage de milieu est utilisé à la fois pour l'étape de
25 mélange de la première étape de préparation (dans la Figure 6, de la formulation 1 à $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$) et à la fois pour l'étape de broyage de la seconde étape de préparation (dans la Figure 6 à partir de la formulation 2).

30 Tout d'abord, les matériaux de Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , et CaCO_3 , chacun d'eux avec une pureté de 99,9 % ou plus, sont préparés. Dans la formulation 1, ces ingrédients sont pesés afin d'obtenir la valeur de résistance et les coefficients de résistance-température
35 désirés dans le dispositif de thermistance.

De la même manière que dans l'exemple 1 au-dessus, les Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 et $CaCO_3$ sont pesés afin que le rapport molaire de Y:Cr:Mn : devienne 2:1:1 dans un poids total de 2000 g (formulation 1).

5 Ensuite, un mélangeur de milieux est utilisé durant l'étape de mélange pour broyer le matériau brut de façon fine. Le mélangeur-broyeur de milieux utilisé dans cet exemple est le même broyeur à perles que celui de l'exemple de travail 2 mentionné au-dessus, et les
10 conditions de mélange sont aussi les mêmes.

Les conditions de fonctionnement sont ajustées à une vitesse périphérique de 12 m/s et à une vitesse de rotation de 3110 tours/minute. Il est à noter que 4,5 litres d'eau distillé ont été utilisés comme agent
15 de dispersion pour les 2036 de matériau brut devant être moulés, et le liant et l'agent de dispersion ont été ajoutés de façon simultanée, puis le mélange et le broyage ont été effectués pendant 10 heures. Un liant d'alcool polyvinylique (PVA) a été ajouté dans la
20 quantité de 20 g pour 2036 g du matériau brut devant être moulu.

La pâte de matériau brut après le procédé de mélange a été évaluée en utilisant un granulomètre à laser et les résultats ont indiqué que la dimension de
25 grains moyen était de 0,3 μm (voir Tableau 2). Cela est plus petit que la dimension moyenne de grains du Y_2O_3 avant le mélange (1,0 μm) et il est aussi plus petit que 0,5 μm .

La pâte épaisse de matériau brut ainsi obtenue a
30 été granulée et séchée dans un sécheur par pulvérisation sous des conditions d'une chambre de séchage de température d'entrée de 200°C et d'une température de sortie de 120°C. Les granulés des matériaux de thermistance ainsi obtenus étaient sphériques avec une
35 dimension moyenne de grains de 30 μm , et ces matériaux bruts en poudre étaient placés dans un creuset de 99,3 %

de Al_2O_3 et calcinés pendant 1 à 2 heures à 1110 à 1300°C dans un four à haute température dans l'air pour obtenir $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ (étape de calcination).

Le $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ qui est devenu un solide de type compact durant la calcination a été soumis à un broyage grossier dans une machine de mélange et de broyage et passé au travers d'un tamis de maille 30 # pour obtenir une poudre de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$.

Ensuite, de la même manière que dans l'exemple de travail 1, dans la formulation 2, le $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ et Al_2O_3 en poudre mentionnés au-dessus (dimension moyenne de grains de 0,6 μm) ont été préparés. Le rapport molaire de formulation de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ et Al_2O_3 a été ajusté à 40:60 et le poids total était de 2000 g.

De la même manière que dans l'étape de mélange au-dessus, un broyeur à perle est aussi utilisé durant l'étape de broyage. De plus, un agent de dispersion, un liant et un agent de libération de moule sont ajoutés aux précurseurs fabriqué dans la formulation 2, et le mélange est mixé, moulu et granulé. Les conditions de broyage pour ce broyeur à perle pour être les mêmes que dans l'étape de mélange au-dessus.

La pâte épaisse de matériau brut des matériaux de thermistance ainsi moulue a été évaluée en utilisant un granulomètre à laser et les résultats ont indiqué que la dimension moyenne de grains était de 0,3 μm (voir Tableau 2). Cela est plus petit que la dimension moyenne de grains du Al_2O_3 avant la composition la composition dans la formulation 1 qui était de 0,6 μm .

La pâte épaisse de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$ ainsi obtenue après broyage a été granulée avec un sécheur par pulvérisation sous les mêmes conditions données dans l'étape de séchage au-dessus pour obtenir des granulés de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$. Ces granulés ont été utilisés pour mouler le dispositif de thermistance.

L'étape de moulage a été effectuée par une méthode de moulage par moule, dans laquelle des fils conducteurs de Pt 100 avec des dimensions (diamètre extérieur x longueur) de 0,3 mm x 10,5 mm ont été
5 insérés dans un moule mâle, les granulés ont été placés dans un moule femelle avec un diamètre intérieur de 1,89 mm et le moulage a été effectué à une pression d'environ 1000 kgf/cm² pour obtenir un dispositif de thermistance moulé avec des fils conducteurs fixés.

10 Ce dispositif de thermistance moulé a été placé sur un support ondulé fait de Al₂O₃ et fritté pendant 1 à 2 heures à 1400 à 1600°C pour obtenir un dispositif de thermistance avec un diamètre externe de 1,60 mm (corps fritté mixte).

15 Ce dispositif de thermistance a été assemblé dans un assemblage de capteur de température pour former un capteur des températures. Le dispositif de thermistance et le capteur de température comportent la même structure que ceux représentés dans les Figures 1 à
20 3.

De plus, les matériaux sont aussi pesés pour donner un rapport molaire de formulation Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O₃:Al₂O₃ (a:b) dans la formulation 2 de 95:5 et 5:95, et des dispositifs de thermistance sont fabriqués par la
25 suite de la même manière et assemblés en des capteurs de température. Les dispositifs individuels de cet exemple de travail 3 dans lequel le rapport molaire de formulation mentionné au-dessus a:b est 40:60, 95:5 et 5:95 sont respectivement appelés dispositif numéro 7,
30 dispositif numéro 8, et dispositif numéro 9. Le Tableau 1 représente les résultats de l'évaluation des caractéristiques de température-valeur de résistance de ces unités. Ainsi, cet exemple de travail 3 peut aussi fournir des dispositifs de thermistance qui comportent
35 les mêmes effets méritoires que ceux de l'exemple de travail 1 en ce qui concerne les caractéristiques de

température et de valeur de résistance du dispositif de thermistance.

De plus, le tableau 2 représente les résultats de l'évaluation de la précision de température trouvés au moyen de la méthode décrite dans le mode de réalisation 2 au-dessus pour le dispositif de thermistance du dispositif numéro 7 de cet exemple de travail 3 ($a:b=40:60$). Un dispositif de thermistance selon cet exemple de travail a montré une précision de température de $\pm 5^{\circ}\text{C}$, qui était une valeur excellente comparée à celle ($\pm 23^{\circ}\text{C}$) de l'exemple de travail 1 préparé par la méthode conventionnelle et à celle ($\pm 10^{\circ}\text{C}$) de l'exemple de travail 2 ci-dessus.

(Exemple de travail 4)

Dans l'exemple de travail 4, les matériaux $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ et Al_2O_3 sont utilisés pour obtenir le corps fritté mixte $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M1}=\text{Y}$, $\text{M2}=\text{Cr}$, Mn). La Figure 7 représente le procédé de fabrication du dispositif de thermistance de l'exemple de travail 4.

Cet exemple de travail est un exemple de la seconde méthode de fabrication décrite dans le mode de réalisation 3 mentionné au-dessus. Dans cet exemple, un mélangeur de milieux est utilisé pour l'étape de mélange et la première étape de préparation (dans la Figure 7, de la formulation 1 à $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$), tandis qu'un broyeur à billes est utilisé pour l'étape de broyage de la seconde étape de préparation (dans la Figure 7, à partir de la formulation 2). A savoir, un broyeur à balles est utilisé à la place d'un mélangeur de milieux dans l'étape de broyage de l'exemple de travail 3 ci-dessus).

La première étape de préparation de cet exemple de travail est identique à celle de l'exemple de travail 3 au-dessus, aussi son explication détaillée est omise. Il est à noter que dans l'exemple de travail 4 aussi, la

pâte épaisse du matériau brut après le procédé de mélange et de broyage durant l'étape de mélange, a été évaluée en utilisant un granulomètre à laser, et les résultats ont indiqué que la dimension de grains moyen
5 était de 0,3 μm (voir Tableau 2).

De plus, à partir de la première étape de la préparation, de la poudre calcinée de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ a été obtenue.

Dans la formulation 2, ce $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$
10 (poudre) et Al_2O_3 (dimension moyenne de grains de 0,6 μm) ont été pesés de sorte que le a et le b de $a\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3.b\text{Al}_2\text{O}_3$ deviennent 40:60 et le poids total soit de 2000 g.

Ensuite, durant l'étape de broyage, afin de
15 mélanger et de broyer le $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ et Al_2O_3 pesés dans la formulation 2, un broyeur à balles est utilisé. Les conditions de broyage sont les suivantes : 10 kg de billes de diamètre de 15 mm et 10 kg de billes de diamètre de 20 mm faites de Al_2O_3 sont placées dans un
20 pot de plastique (capacité de 20 litres), 2000 g du mélange pesé mentionné au-dessus et 6000 cm^3 d'eau déminéralisée ont été ajoutés puis le mélange et le broyage ont été effectués à 60 tours/minute pendant 6 heures.

La pâte épaisse de matériau brut après les
25 procédés de broyage a été évaluée en utilisant un granulomètre à laser, et les résultats ont indiqué que la dimension moyenne de grains était de 1,6 μm (voir Tableau 2). Cela est plus important que la dimension
30 moyenne de grains de Al_2O_3 avant la composition dans la formulation 2, qui était de 0,6 μm . De plus, un agent de dispersion, un liant et un agent de libération du moule sont ajoutés durant l'étape du broyage et ceux-ci sont aussi moulus ensemble.

35 La pâte épaisse de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$ ainsi obtenue après le broyage a été granulée, moulée et

frittée de la même manière que dans l'exemple de travail 2 pour obtenir un dispositif de thermistance. Ce dispositif de thermistance a été assemblé dans un assemblage de capteur de température de la même manière que dans l'exemple de travail 2 pour former un capteur de température. Le dispositif de thermistance et le capteur de température comportent la même structure que ceux représentés dans les Figures 1 à 3.

De plus, les matériaux sont aussi pesés pour donner un rapport molaire de formulation $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3:Al_2O_3$ (a:b) dans la formulation 2 de 95:5 et 5:95, et des dispositifs de thermistance sont fabriqués par la suite par la même procédure et assemblés dans des capteurs de température. Les dispositifs individuels de cet exemple de travail 4 dans lequel le rapport molaire de formulation mentionné au-dessus a:b est 40:60, 95:5 et 5:95 sont respectivement appelés dispositif numéro 10, dispositif numéro 11, et dispositif numéro 12. Le Tableau 1 représente les résultats de l'évaluation des caractéristiques de température-valeur de résistance de ces unités. Ainsi, cet exemple de travail 4 peut aussi fournir des dispositifs de thermistance qui comportent les mêmes effets méritoires que ceux de l'exemple de travail 1 par rapport aux caractéristiques de température-valeur de résistance du dispositif de thermistance.

De plus, le Tableau 2 représente les résultats de l'évaluation de la précision de température trouvés au moyen de la méthode décrite dans le mode de réalisation 2 au-dessus pour le dispositif de thermistance du dispositif numéro 10 de cet exemple de travail 4 (a:b=40:60). Un dispositif de thermistance selon cet exemple de travail a montré une précision de température de $\pm 9^\circ C$, qui était une excellente valeur comparée à celle ($\pm 23^\circ C$) de l'exemple de travail 1 préparé par la méthode conventionnelle.

Tableau 1

Numéro de dispositif	Composition de matériaux bruts (% mole)		Valeur de résistance (k Ω)		Coefficient de résistance-temperature β (K)	Taux de résistance du changement ΔR_1 (%)
	$Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$	Al_2O_3	Température ambiante (27°C)	1000°C		
1, 4, 7, 10	40	60	50	0,07	2580	-5,0
2, 5, 8, 11	95	5	30	0,05	2510	-5,0
3, 6, 9, 12	5	95	100	0,1	2710	-5,0

Tableau 2

	Composition de matériaux bruts au moment du broyage	Dimension moyenne de grains après le mélange (μm)	Dimension moyenne de grains après le broyage (μm)	Précision de température ($^{\circ}\text{C}$)
Exemple de travail 1	$\gamma(\text{CrMn})\text{O}_3$, Al_2O_3	1,7	2,5	± 23
Exemple de travail 2	$\gamma(\text{CrMn})\text{O}_3$, Al_2O_3	1,7	0,4	± 10
Exemple de travail 3	$\gamma(\text{CrMn})\text{O}_3$, Al_2O_3	0,3	0,3	± 5
Exemple de travail 4	$\gamma(\text{CrMn})\text{O}_3$, Al_2O_3	0,3	1,6	± 9
Exemple de travail 5	$\gamma(\text{CrMn})\text{O}_3$, Al_2O_3 , Y_2O_3	1,7	2,3	± 22
Exemple de travail 6	$\gamma(\text{CrMn})\text{O}_3$, Al_2O_3 , Y_2O_3	1,7	0,3	± 9
Exemple de travail 7	$\gamma(\text{CrMn})\text{O}_3$, Al_2O_3 , Y_2O_3	0,3	0,3	± 5
Exemple de travail 8	$\gamma(\text{CrMn})\text{O}_3$, Al_2O_3 , Y_2O_3	0,3	1,5	± 9

(Exemple Comparatif 1)

Comme exemple comparatif 1, nous allons décrire un capteur de température qui utilise un dispositif de thermistance comportant la composition de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ seule sans utiliser de Al_2O_3 ou du $(Y_2O_3+Al_2O_3)$ qui stabilisent la valeur de résistance.

$Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ est obtenu par la même méthode de fabrication que dans l'exemple de travail 1 au-dessus. Le Tableau 3 représente les résultats de l'évaluation d'un capteur de température fabriqué en utilisant le $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ ainsi préparé comme matériaux bruts. La méthode d'évaluation des caractéristiques de valeur de résistance est la même que dans l'exemple de travail 1.

Comme il est clair à partir du Tableau 3, dans le cas où Al_2O_3 qui stabilise la valeur de résistance n'est pas utilisé, la valeur de résistance dans la région de haute température de $1000^{\circ}C$ (40Ω) est trop basse, ainsi la température ne peut pas être détectée. De plus, à partir des résultats du test d'endurance à haute température (taux de changement de résistance), le taux de changement de résistance ΔR^1 excédait $\pm 20 \%$, ainsi il n'est pas possible de prévoir un dispositif de thermistance qui comporte une caractéristique de température-valeur de résistance stable.

Par conséquent, un dispositif de thermistance comportant la composition de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ seule ne peut pas être utilisé comme dispositif pour le capteur de température, qui est l'objet de la présente invention.

(Exemple Comparatif 2)

Comme exemple comparatif 2, nous allons décrire un capteur de température qui utilise un dispositif de thermistance comportant la composition de $YTiO_3$ seule sans utiliser le Al_2O_3 ou le $(Y_2O_3+Al_2O_3)$ qui stabilisent la valeur de résistance. Le Tableau 3 montre les

résultats de l'évaluation de ce capteur de température. La méthode d'évaluation des caractéristique de valeur de résistance est la même que dans l'exemple de travail 1.

Comme il est clair à partir du Tableau 3, dans
5 le cas d'un dispositif de thermistance comportant la composition de YTlO_3 seule, la température ambiante (27°C) est remarquablement haute, au-dessus de $1000\text{k}\Omega$, ainsi la température ne peut pas être détectée. De plus, à partir des résultats du test d'endurance à haute
10 température, le taux de changement de résistance ΔR^1 excédait $\pm 20\%$, ainsi il n'est pas possible de prévoir un dispositif de thermistance qui comporte une caractéristique de valeur de résistance - température stable.

Tableau 3

Composition de la partie de disposi- tif	Valeur de résistance (k Ω)		Coefficient résistance- température β (K)	Taux de ré- sistance de changement ΔR_1 (%)	
	Température ambiante (27°C)	1000°C			
Y(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃	10	0,04	2170	-20,0	Exemple Compara- tif 1
YTiO ₃	>1000	0,2	12200	-40,0	Exemple Compara- tif 2

Par conséquent, un dispositif de thermistance comportant la composition de YTiO_3 seule ne peut pas être utilisé comme dispositif pour le capteur de température qui est l'objet de la présente invention.

5 En comparant les exemples de travail 1 à 4 ci-dessus, tous les dispositifs de thermistance représentaient des caractéristiques de valeur de résistance-température bonnes, ce qui est l'objet de la présente invention. Cependant, par rapport à la
10 précision de température du capteur, les exemples de travail 2 à 4, c'est-à-dire les méthodes de fabrication présentées dans les modes de réalisation 2 et 3 ci-dessus, peuvent être considérées comme supérieures aux méthodes de fabrication conventionnelles.

15 A savoir, dans les méthodes de fabrication enseignées dans les exemples de travail 2 à 4, des excellentes caractéristiques de valeur de résistance-température ont été obtenues au travers du mélange uniforme de la composition au moyen du broyage fin du
20 matériau de thermistance, ainsi en réduisant la fluctuation dans la composition du corps fritté mixte $(\text{M1M2})\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, la dispersion dans la valeur de résistance d'un capteur à l'autre peut être réduite.

Tandis que les exemples de travail 1 à 4 ci-
25 dessus fournissent un corps fritté mixte de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, les exemples de travail suivants 5 à 8 proposent un corps fritté mixte de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Il est à noter que par rapport à l'application d'un broyeur à billes ou d'un broyeur à
30 mélange de milieu dans l'étape de mélange et dans l'étape de broyage, les exemples de travail 5, 6, 7 et 8 correspondent aux exemples de travail 1, 2, 3 et 4, respectivement.

(Exemple de travail 5)

La Figure 8 représente le procédé de fabrication du dispositif de thermistance de cet exemple de travail 5. De la même manière que dans l'exemple de travail 1, la première étape de préparation est réalisée (dans la Figure 8, de la formulation 1 à $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$) pour obtenir une poudre de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ puis Y_2O_3 et Al_2O_3 sont aussi ajoutés et la seconde étape de préparation est alors effectuée (dans la Figure 8, à partir de la formulation 2). Un broyeur à billes est utilisé dans les 10 deux étapes de mélange et de broyage.

Dans la formulation 2, afin que le dispositif de thermistance ait la valeur de résistance et le coefficient de résistance-température désirés, les $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$, Al_2O_3 et Y_2O_3 sont pesés de sorte que a 15 et b de $aY(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.b(Al_2O_3+Y_2O_3)$ comportent la relation $a:b=40:60$, tandis que le rapport de $Al_2O_3:Y_2O_3$ devient 50:10 et le poids total est de 2000 g.

Les $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$, Al_2O_3 et Y_2O_3 ainsi pesés sont sujets au broyage de la même manière que dans 20 l'exemple de travail 1 (étape de broyage), la pâte épaisse de matériau brut résultante a été évaluée en utilisant un granulomètre à laser et les résultats ont indiqué que la dimension de grains moyen était de 2,3 μm (Tableau 2). Cela est plus grand que la dimension 25 moyenne de grains de 1 μm de Y_2O_3 et aussi plus grand que la dimension moyenne de grain de 0,6 μm du Al_2O_3 avant le broyage.

Le mélange épais moulu de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$, Al_2O_3 et Y_2O_3 obtenu après le broyage a été granulé dans un 30 sécheur par pulvérisation pour obtenir un mélange de poudre de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$, Al_2O_3 et Y_2O_3 .

Ensuite, durant l'étape de moulage, ce matériau brut de thermistance a été utilisé et des fils conducteurs de Pt 100 avec des dimensions (diamètre 35 extérieur x longueur) de 0,3 mm x 10,5 mm ont été insérés dans un moule mâle, les granulés ont été placés

dans un moule femelle avec un diamètre intérieur de 1,89 mm et le moulage a été effectué à une pression d'approximativement 1000 kgf/cm² pour obtenir un dispositif de thermistance moulé avec un diamètre extérieur de 1,89 mm avec des fils conducteurs attachés.

De plus, durant l'étape de frittage, ce dispositif de thermistance moulé a été placé sur un support ondulé fait de Al₂O₃ et fritté pendant 1 à 2 heures à 1400 à 1600°C dans l'air pour obtenir un dispositif de thermistance avec un diamètre extérieur de 1,60 mm. Ce dispositif de thermistance a été assemblé dans un assemblage de capteur de température de la même manière que dans l'exemple de travail 1 pour former un capteur de température. Le dispositif de thermistance et le capteur de température ainsi fabriqués ont la même structure que ceux représentés dans les Figures 1 à 3.

De plus, durant la seconde étape de préparation mentionnée au-dessus, les matériaux ont aussi été pesés pour donner un rapport molaire de formulation $aY(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.b(Al_2O_3+Y_2O_3)$ de a:b où a:b=95:5 et 5:95 (ici le rapport de Al₂O₃:Y₂O₃ est 50:10), et des dispositifs de thermistance ont été fabriqués par la suite par le même procédé et assemblés dans des capteurs de température. Les dispositifs individuels de cet exemple de travail dans lesquels le rapport molaire de la formulation mentionnée au-dessus a:b est 40:60, 95:5 et 5:95 sont respectivement appelés dispositif numéro 13, dispositif numéro 14 et dispositif numéro 15.

Les capteurs de température assemblés avec des dispositifs numérotés de 13 à 15 ont été soumis à une évaluation de la caractéristique de valeur de résistance-température de la même manière que dans l'exemple de travail 1. Le Tableau 4 représente les résultats de l'évaluation.

Ici, le Tableau 4 montre aussi les résultats de l'évaluation des caractéristiques de valeur de

résistance-température des dispositifs de thermistance des exemples de travail 6 à 8 présentés ci-dessous. Si l'on peut dès lors présenter les conclusions, bien que les exemples de travail 5 à 8 aient le même corps fritté mixte fabriqué par différentes méthodes de fabrication, comme il est évident à partir du Tableau 4, des caractéristiques de valeur de résistance-température similaires sont obtenues pour chaque rapport molaire de formulation de a:b.

Comme cela est représenté dans le Tableau 4, avec le dispositif de thermistance de cet exemple de travail 5, lorsque les fractions molaires ($a+b=1$) de $aY(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.b(Al_2O_3+Y_2O_3)$ se trouvent dans les gammes de $0,05 \leq a < 1,0$ et $0 < b \leq 0,95$, le capteur comporte la valeur de résistance basse exigée de 50 Ω à 100 k Ω et le coefficient de température-résistance β se trouve dans la gamme 2000-4000K, ainsi, par conséquent, le capteur est capable de détecter des températures sur une large gamme de température partant de la température ambiante jusqu'à 1000°C.

De plus, à partir des résultats du test d'endurance à haute température (taux de changement de résistance ΔR^1) aussi, il a été trouvé qu'il est possible de prévoir un matériau de thermistance qui a des caractéristiques stables où le changement dans la valeur de résistance est petit. Par conséquent, le dispositif de thermistance de cet exemple réalise l'objet de la présente invention.

De plus, le dispositif de thermistance du dispositif numéro 13 ($a:b=40:60$ de cet exemple de travail 5 a montré une précision de température de $\pm 22^\circ C$ (voir Tableau 2).

(Exemple de travail 6)

La Figure 9 représente le procédé de fabrication du dispositif de thermistance de cet exemple de travail

5. De la même manière que dans l'exemple de travail 2, une poudre de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ est obtenue, puis du Y_2O_3 et Al_2O_3 sont aussi ajoutés et enfin la seconde étape de préparation est mise en œuvre (dans la Figure 9, à partir de la formulation 2) en utilisant un broyeur mélangeur de milieu.

Dans la formulation 2, afin que le dispositif de thermistance ait la valeur de résistance et le coefficient de résistance-température désirés, les $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$, Al_2O_3 et Y_2O_3 sont pesés de sorte que les coefficients a et b de $aY(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.b(Al_2O_3+Y_2O_3)$ aient la relation $a:b=40:60$ (ici, le rapport de $Al_2O_3:Y_2O_3$ devient 50:10) et que le poids total soit de 2000 g.

Les $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$, Al_2O_3 et Y_2O_3 ainsi soupesés sont soumis au broyage de la même manière que dans l'exemple de travail 1 (étape de broyage), la pâte épaisse de matériau brut résultante a été évaluée en utilisant un granulomètre à laser, et les résultats ont indiqué que la dimension de grains moyenne était de 0,3 μm (voir Tableau 2). Cela est plus petit que la dimension de grains moyenne de 1 μm de Y_2O_3 et aussi plus petit que la dimension de grains moyenne de 0,6 μm de Al_2O_3 avant le broyage.

Le mélange pâteux moulu de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$, Al_2O_3 et Y_2O_3 obtenu après le broyage a été traité de la même manière que dans l'exemple de travail 5 ci-dessus, pour obtenir un mélange de granulés de poudre.

Ensuite, durant l'étape de moulage, ce mélange de granulés en poudre a été utilisé et le procédé de moulage et le procédé de frittage ont été mis en œuvre de la même manière que dans l'exemple de travail 5 ci-dessus pour obtenir un dispositif de thermistance avec un diamètre extérieur de 1,60 mm. Ce dispositif de thermistance a été assemblé dans un assemblage de capteur de température de la même manière que dans

l'exemple de travail 1 pour former un capteur de température. Le dispositif de thermistance et le capteur de température ainsi fabriqués ont la même structure que ceux représentés sur les Figures 1 à 3.

De plus, durant la seconde étape de préparation mentionnée au-dessus, les matériaux sont aussi pesés pour donner un rapport molaire de formulation $aY(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.b(Al_2O_3+Y_2O_3)$ de $a:b$ où $a:b=95:5$ et $5:95$ (ici le rapport de $Al_2O_3:Y_2O_3$ est de $50:10$), et des dispositifs de thermistance ont été fabriqués par la suite par la même procédure et assemblés dans des capteurs de température. Les dispositifs individuels de cet exemple de travail dans lesquels le rapport molaire de la formulation mentionnée au-dessus $a:b$ est $40:60$, $95:5$ et $5:95$ sont respectivement appelés dispositif numéro 16, dispositif numéro 17 et dispositif numéro 18.

Les capteurs de température assemblés avec des dispositifs numérotés de 16 à 18 ont été soumis à l'évaluation de la caractéristique de valeur de résistance-température de la même manière que dans l'exemple de travail 1. Le Tableau 4 représente les résultats de l'évaluation. Le dispositif de thermistance de cet exemple de travail 6 est aussi capable de fournir un dispositif de thermistance qui a des effets méritoires similaires à ceux de l'exemple de travail 5 par rapport aux caractéristiques de valeur de résistance-température.

De plus, le dispositif de thermistance du dispositif numéro 16 ($a:b=40:60$ de cet exemple de travail 6 a montré une précision de température de $\pm 9^\circ C$ (voir Tableau 2), qui avait une excellente valeur comparée à celle ($\pm 22^\circ C$) de l'exemple de travail 5 préparé par la méthode conventionnelle.

(Exemple de travail 7)

La Figure 10 représente le procédé de fabrication du dispositif de thermistance de cet exemple de travail 7. De la même manière que dans l'exemple de travail 3, une poudre de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ est obtenue en utilisant un mélangeur de milieux durant la première étape de préparation (dans la Figure 10, à partir de la formulation 1 jusqu'à $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$), alors Y_2O_3 et Al_2O_3 sont aussi ajoutés, puis la seconde étape de préparation est mise en œuvre (dans la Figure 10, à partir de la formulation 2) en utilisant un mélangeur de milieux.

Dans la formulation 2, afin que le dispositif de thermistance ait la valeur de résistance et le coefficient de résistance-température désirés, les $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$, Al_2O_3 et Y_2O_3 sont pesés de sorte que les coefficients a et b de $aY(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.b(Al_2O_3+Y_2O_3)$ aient la relation $a:b=40:60$, (ici, le rapport de $Al_2O_3:Y_2O_3$ est de 50:10) et le poids total est de 2000 g.

Les $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$, Al_2O_3 et Y_2O_3 ainsi pesés sont soumis au broyage de la même manière que dans l'exemple de travail 3 (étape de broyage), la pâte de matériau brut résultante a été évaluée en utilisant un granulomètre à laser, et les résultats ont indiqué que la dimension de grains moyenne était de $0,5 \mu m$ (voir Tableau 2). Cela est plus petit que la dimension de grains moyenne de $1 \mu m$ de Y_2O_3 et puis aussi plus petit que la dimension de grains moyenne de $0,6 \mu m$ du Al_2O_3 avant le mixage.

Le mélange pâteux moulu de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$, Al_2O_3 et Y_2O_3 obtenu après le broyage a été traité de la même manière que dans l'exemple de travail 5 au-dessus pour obtenir un mélange de granulés de poudre.

Ensuite, durant l'étape de moulage, ce mélange de granulés de poudre a été utilisé et le procédé de moulage et le procédé de frittage ont été mis en œuvre de la même manière que dans l'exemple de travail 5 au-

dessus pour obtenir un dispositif de thermistance avec un diamètre extérieur de 1,60 mm. Ce dispositif de thermistance a été assemblé dans un assemblage de capteur de température de la même manière que dans l'exemple de travail 1, pour former un capteur de température. Le dispositif de thermistance et le capteur de température ainsi fabriqués comportent la même structure que celle représentée dans les Figures 1 à 3.

De plus, durant la seconde étape de préparation mentionnée au-dessus, les matériaux sont aussi pesés pour donner un rapport molaire de formulation $aY(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.b(Al_2O_3+Y_2O_3)$ de $a:b$ où $a:b=95:5$ et $5:95$ (ici le rapport de $Al_2O_3:Y_2O_3$ est de $50:10$), et des dispositifs de thermistance sont fabriqués par la suite par la même méthode et assemblés dans des capteurs de température. Les dispositifs individuels de cet exemple de travail dans lesquels le rapport molaire des formulations mentionnées au-dessus $a:b$ est $40:60$, $95:5$ et $5:95$ sont respectivement appelés dispositif numéro 19, dispositif numéro 20 et dispositif numéro 21.

Les capteurs de température assemblés avec les dispositifs numérotés de 19 à 21 ont été soumis à une évaluation de la caractéristique de valeur de résistance-température de la même manière que dans l'exemple de travail 1. Le Tableau 4 montre les résultats de l'évaluation. Le dispositif de thermistance de cet exemple de travail 7 est aussi capable de fournir un dispositif de thermistance qui comporte les effets méritoires similaires à ceux de l'exemple de travail 5 par rapport aux caractéristiques de valeur de résistance-température.

De plus, le dispositif de thermistance du dispositif numéro 16 ($a:b=40:60$ de cet exemple de travail 6 a montré une précision de température de $\pm 5^\circ C$ (voir Tableau 2), qui comportait une excellente valeur

comparée à celle ($\pm 22^\circ\text{C}$) de l'exemple de travail 5 préparé par la méthode conventionnelle.

(Exemple de travail 8)

La Figure 11 représente le procédé de fabrication du dispositif de thermistance de cet exemple de travail 8. De la même manière que dans l'exemple de travail 4, une poudre de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ est obtenue durant la première étape de préparation (dans la Figure 11, de la formulation 1 à $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$), puis Y_2O_3 et Al_2O_3 sont aussi ajoutés, et enfin la seconde étape de préparation est mise en œuvre (dans la Figure 11, à partir de la formulation 2). Un broyeur à billes est utilisé dans l'étape de mélange et un broyeur à mélange de milieu est utilisé dans l'étape de broyage.

Dans la formulation 2, afin que le dispositif de thermistance ait la valeur de résistance et le coefficient de résistance-température désirés, les $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$, Al_2O_3 et Y_2O_3 sont pesés de sorte que a et b de $a\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3.b(\text{Al}_2\text{O}_3\text{Y}_2\text{O}_3)$ ont le rapport $a:b=40:60$, (ici, le rapport de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Y}_2\text{O}_3$ est de 50:10) et le poids total est de 2000 g.

Les $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$, Al_2O_3 et Y_2O_3 ainsi pesés sont soumis au broyage de la même manière que dans l'exemple de travail 4 (étape de broyage), la pâte de matériau brut résultante a été évaluée en utilisant un granulomètre à laser, et les résultats ont indiqué que la dimension de grains moyenne était de $1,5\ \mu\text{m}$ (voir Tableau 2). Cela est plus grand que la dimension de grains moyenne de $1\ \mu\text{m}$ de Y_2O_3 , et aussi plus grand que la dimension de grains moyenne de $0,6\ \mu\text{m}$ du Al_2O_3 avant le mélange.

Le mélange pâteux moulu de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$, Al_2O_3 et Y_2O_3 obtenu après le broyage a été traité de la même manière que dans l'exemple de travail 5 ci-dessus pour obtenir un mélange de granulés de poudre.

Ensuite, durant l'étape de moulage, ce mélange de granulés de poudre a été utilisé, et le procédé de moulage et le procédé de frittage ont été effectués de la même manière que dans l'exemple de travail 5 ci-dessus pour obtenir un dispositif de thermistance avec un diamètre extérieur de 1,60 mm. Ce dispositif de thermistance a été assemblé dans un assemblage de capteur de température de la même manière que dans l'exemple de travail 1, pour former un capteur de température. Le dispositif de thermistance et le capteur de température ainsi fabriqués comportent la même structure que celle représentée dans les Figures 1 à 3.

De plus, durant la seconde étape de préparation mentionnée au-dessus, les matériaux ont aussi été pesés pour donner un rapport molaire de formulation $aY(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.b(Al_2O_3+Y_2O_3)$ de a:b où a:b=95:5 et 5:95 (ici, le rapport de $Al_2O_3:Y_2O_3$ est de 50:10), et des dispositifs de thermistance sont fabriqués par la suite par la même méthode et assemblés dans des capteurs de température. Les dispositifs individuels de cet exemple de travail dans lesquels le rapport molaire des formulations mentionnées au-dessus a:b est 40:60, 95:5 et 5:95 sont respectivement appelés dispositif numéro 22, dispositif numéro 23 et dispositif numéro 24.

Les capteurs de température assemblés avec des dispositifs numérotés de 22 à 24 ont été soumis à une évaluation de la caractéristique de valeur de résistance-température de la même manière que dans l'exemple de travail 1. Le Tableau 4 représente les résultats de l'évaluation. Le dispositif de thermistance de cet exemple de travail 7 est aussi capable de fournir un dispositif de thermistance qui a des effets avantageux similaires à ceux de l'exemple de travail 5 par rapport aux caractéristiques de valeur de résistance-température.

De plus, le dispositif de thermistance du dispositif numéro 16 ($a:b=40:60$) de cet exemple de travail 6 a montré une précision de température de $\pm 9^{\circ}\text{C}$ (voir Tableau 2), qui avait une excellente valeur comparée à celle ($\pm 22^{\circ}\text{C}$) de l'exemple de travail 5 préparé par la méthode conventionnelle.

Tableau 4

Numéro de dispositif	Composition de matériaux bruts (% mole)		Valeur de résistance (k Ω)		Coefficient de résistance-temperature β (K)	Taux de résistance du changement ΔR_1 (%)
	Y(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃	Al ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃	Température ambiante (27°C)	1000°C		
13, 16, 19, 22	40	60	50	0.08	2530	-5.0
14, 17, 20, 23	95	5	30	0.05	2510	-5.0
15, 18, 21, 24	5	95	100	0.17	2500	-5.0

En comparant les exemples de travail 5 à 8 ci-dessus, tous les dispositifs de thermistance montraient des bonnes caractéristiques de résistance-température ce qui est l'objet de la présente invention. Cependant, par rapport à la précision de température du capteur, les exemples de travail 6 à 8, ou c'est-à-dire les méthodes de fabrication présentées dans les modes de réalisation 2 et 3 au-dessus, peuvent être considérées comme supérieures aux méthodes de fabrication conventionnelles.

A savoir, dans les méthodes de fabrication enseignées dans les exemples de travail 6 à 8, des excellentes caractéristiques valeur de résistance-température ont été atteintes au travers du mélange uniforme de la composition au moyen du broyage fin des matériaux de thermistance, ainsi en réduisant la fluctuation dans la composition du corps fritté mixte $(M1M2)O_3.Y_2O_3.Al_2O_3$, la dispersion dans la valeur de résistance de capteur en capteur peut être réduite.

(Exemples des autres modifications du premier aspect)

Il est à noter qu'il n'est pas besoin de dire que le dispositif de thermistance à large gamme constitué d'un corps fritté mixte de $Y(CrMn)O_3$ et Al_2O_3 (ou Al_2O_3 et Y_2O_3) tels que dans les exemples de travail 1 à 8 ci-dessus, est préparé à partir du Y_2O_3 ou d'autres composants d'yttrium, de Cr_2O_3 ou d'autres composants de chrome, de Mn_2O_3 ou d'autres composants de manganèse ou de Al_2O_3 ou d'autres composants d'aluminium.

De plus, dans les exemples de travail 1 à 8 au-dessus, durant la première étape de préparation, le séchage avant la calcination est effectué par séchage à air chaud, le mélange solide est soumis à un broyage grossier par une machine à mélanger et à broyer, et la

calcination est effectuée, et afin d'obtenir une uniformité de la composition, un liant est ajouté durant l'étape de mélange, la granulation est effectuée par un sécheur par pulvérisation, et le mélange de poudre séchée est fritté pour pouvoir fournir un dispositif de thermistance à large gamme.

De la même manière, afin de réaliser l'uniformité de la composition, le frittage dans l'étape de fabrication du dispositif de thermistance peut être effectué deux ou trois fois pour fournir un dispositif de thermistance à large gamme.

Dans les exemples de travail 1 à 8 ci-dessus, le diamètre et la longueur des fils conducteurs est donné comme étant de 0,3 mm de diamètre et de 0,5 mm de longueur, leur matériau est donné comme étant du Pt 100 (pur platine), mais la forme, le diamètre et la longueur des fils conducteurs peuvent être sélectionnés comme désiré en fonction de la forme et des dimensions du capteur de température ou des conditions d'environnement de service pour le capteur de température. Le matériau pour les fils conducteurs ne doit pas être forcément du Pt 100 (pur platine) mais d'autres métaux à haut point de fusion qui comportent un point de fusion suffisant pour supporter la température de frittage du dispositif de thermistance et qui ont une conductivité suffisante en tant que fils conducteurs peuvent être utilisés, par exemple, du Pt 80 Ir 20 (80 % platine, 20 % iridium) peut être utilisé.

De plus, dans le but d'éviter que les fils conducteurs ne se désolidarisent, la coupe des fils conducteurs peut avoir une forme autre que circulaire et peut être par exemple rectangulaire, semi-circulaire ou un autre type de forme. De plus, la surface des fils conducteurs peut comporter des irrégularités, et de tels fils conducteurs peuvent être utilisés comme fils conducteurs du dispositif de thermistance.

De plus, dans les exemples de travail 1 à 8 ci-dessus, la méthode de moulage du dispositif de thermistance a été proposée avec l'insertion des fils conducteurs, puis la mise en œuvre du moulage. Cependant, il est aussi possible d'ouvrir des orifices pour fixer les fils conducteurs après que le matériau brut de thermistance (poudre) ait été utilisé pour mouler une forme cylindrique, puis d'insérer les fils conducteurs et de fritter l'ensemble pour obtenir un dispositif de thermistance avec des fils conducteurs fixés.

De plus, il est aussi possible de fritter le corps cylindrique ci-dessus, puis par la suite d'attacher les fils conducteurs pour obtenir un dispositif de thermistance.

De plus, il est possible d'ajouter des liants, des matériaux de résine ou équivalent qui sont mélangés au matériau brut pour les dispositifs de thermistance, pour ajuster sa viscosité ou sa dureté pour qu'elle soit adéquate pour le moulage par extrusion, et ainsi utiliser le moulage par extrusion pour obtenir un dispositif de thermistance moulé avec des orifices formés pour fixer des fils conducteurs, puis insérer les fils conducteurs et fritter l'ensemble pour obtenir un dispositif de thermistance avec des fils conducteurs fixés.

De plus, il est possible d'ajouter des liants, des matériaux de résine ou équivalent qui sont mélangés au matériau brut pour le dispositif de thermistance, pour ajuster sa viscosité ou sa dureté pour être ajusté à la formation de feuille et ainsi obtenir une feuille de thermistance en forme de feuille avec une épaisseur de 200 μm . L'épaisseur de cinq de ces feuilles laminées ensemble devient 1 mm, ainsi un moule peut être utilisé pour découper un orifice de 0,4 mm en diamètre pour fixer les fils conducteurs avec un diamètre extérieur de

1,8 mm, pour obtenir un dispositif de thermistance avec cette forme. Puis, il est possible d'insérer les fils conducteurs et de les fritter ensemble pour obtenir un dispositif de thermistance avec des fils conducteurs attachés.

Il est à noter que dans les exemples de travail 1 à 8 ci-dessus, il est possible d'ajouter un excès de Y_2O_3 dans la formulation 1 et de mettre en œuvre la calcination pour former de la calcine $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.Y_2O_3$ avec un excès de Y_2O_3 , et par la suite ajouter de l' Y_2O_3 et de l' Al_2O_3 dans la formulation 2 afin que le corps fritté mixte ait la composition désirée.

Dans la description ci-dessus du premier aspect, le dispositif de thermistance de cet aspect est fait d'un corps fritté mixte d'un matériau exprimé par la formule générique $a(M1M2)O_3.bAl_2O_3$ ou $a(M1M2)O_3.b(Al_2O_3+Y_2O_3)$, comportant du $(M1M2)O_3$ qui montre une valeur de résistance basse et un coefficient de résistance-température faible (par exemple, 1000 à 4000K) et du Al_2O_3 (ou Al_2O_3 et Y_2O_3) qui est un matériau qui stabilise la valeur de résistance du dispositif de thermistance.

Pour cette raison, en mélangeant de façon appropriée et en frittant les deux ensemble, la valeur de résistance et le coefficient de résistance-température peut être contrôlé de façon variée sur une large gamme, ainsi les températures peuvent être détectées sur une large gamme de température partant de la température ambiante à 1000°C. De plus, d'un point de vue de la précision dans le chauffage de la température ambiante à 1000°C aussi, un matériau de thermistance qui comporte des caractéristiques stables en ce que la valeur de résistance ne change pas peut être prévu (exemples de travail 1 à 8 ci-dessus).

Au moyen de la méthode de fabrication du dispositif de thermistance du premier aspect, le mélange uniforme de la composition est réalisé au moyen d'un broyage fin des matériaux de thermistance de sorte que, en réduisant la fluctuation de la composition, la dispersion dans la valeur de résistance de capteur en capteur puisse être réduite, et la précision de température de la température ambiante à 1000°C puisse être augmentée à $\pm 10^\circ\text{C}$ (à comparer au $\pm 23^\circ\text{C}$ des méthodes de fabrication conventionnelles), ainsi un dispositif de thermistance qui peut donner un capteur de température à haute précision peut être prévu (exemples de travail 2 à 4 et 6 à 8 au-dessus).

(Exemple de travail 9)

L'exemple de travail 9 est un exemple dans lequel le matériau brut en poudre pour le dispositif de thermistance 1 comportant un corps fritté mixte de $38\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3 \cdot 62\text{Y}_2\text{O}_3$ est synthétisé au moyen d'une méthode en phase liquide utilisant des alkoxydes de métaux comme composés précurseurs. La Figure 12 représente la méthode de fabrication de cet exemple de travail 9. Dans la figure 12, la partie à partir de l'étape de formulation à l'étape de calcination est équivalente à la première étape, et la partie de la granulation et de l'étape de séchage à l'étape de frittage est équivalente à la seconde étape.

Durant la première étape, tout d'abord les oxydes de métaux de triéthoxyttrium ($\text{Y}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$), du diéthoxymanganèse ($\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) et du tris (2,4-pentadiono)chrome ($\text{Cr}[\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CHCOCH}_3]_3$), chacun avec une pureté de 99,9 % ou plus, sont préparés comme les trois composants précurseurs qui servent comme matériau de départ.

Ensuite, durant l'étape de formulation, les trois composés précurseurs mentionnés au-dessus sont

pesés afin que la composition ultime du dispositif de thermistance 1 devienne du $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$. De plus, afin d'ajouter du Ca comme composant d'aide au frittage au matériau de départ mentionné au-dessus, l'alkoxyde de diéthoxycalcium ($Ca(OC_2H_5)_2$) est pesé afin qu'il comporte 5 % en poids de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$.

Ensuite, dans l'étape de dissolution et de mélange, le matériau de départ et le $Ca(OC_2H_5)_2$ ainsi pesés sont dissous dans un mélange de solvant d'éthanol et d'alcool isopropylique 10 fois la quantité du matériau de départ en poids, et dans l'étape d'agitation et de reflux, le reflux est effectué pendant 10 heures à 40-90°C pour obtenir la solution d'alkoxyde de métaux composite qui est référencée dans la présente invention comme le mélange liquide.

Ensuite, durant l'étape de chauffage et de polymérisation, l'agent de précipitation de sel de métal de l'eau déminéralisée est ajouté afin d'hydrolyser cette solution d'alkoxyde de métal composite, puis la solution est agitée et mélangée. De plus, durant l'étape de reflux et de précipitation, le reflux est effectué pendant 2 heures à 40-80°C pour obtenir un précipité gélatineux de sels de métaux contenant les divers éléments métalliques des composés précurseurs mentionnés ci-dessus. Puis, dans la séparation en quantité et l'étape de séchage, ce précipité est séparé par filtration et séché, puis durant l'étape de calcination, il est calciné pour obtenir un matériau brut en poudre avec la composition $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$, la même composition que celle du dispositif de thermistance 1.

Par la suite, durant la seconde étape, dans l'étape de granulation et de séchage, au matériau brut en poudre ainsi obtenu est ajouté un agent de dispersion, un liant et un agent de libération de moule, et le mélange est granulé. La granulation est effectuée

dans un sécheur par pulvérisation pour obtenir des granulés de la composition $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$.

Ensuite, durant l'étape de moulage, ces granulés sont utilisés pour former la forme du dispositif de thermistance 1. Le moulage est effectué au moyen d'une méthode de moulage par moule, où des fils conducteurs de Pt 100 avec des dimensions (diamètre extérieur x longueur) de 0,3 mm x 5 mm sont insérés dans un moule mâle, les granulés sont placés dans un moule femelle avec un diamètre intérieur de 1,89 mm et le moulage est effectué à une pression d'environ 3500 kgf/cm² pour obtenir un dispositif de thermistance moulé avec des fils conducteurs 11 et 12 attachés.

Ensuite, durant l'étape de frittage, ce dispositif de thermistance moulé est placé dans un support ondulé fait de Al_2O_3 et fritté pendant 1 à 2 heures à 1400-1600°C dans l'air. De cette manière, le dispositif de thermistance 1 est obtenu comme corps fritté mixte (par exemple un cylindre de 1,6 mm de diamètre et 1,2 mm de long) avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés. Par la suite, ce dispositif de thermistance est assemblé en un capteur de température 100 dans la configuration représentée sur la Figure 2.

Ce capteur de température 100 est placé dans un four à haute température et les caractéristiques de résistance du dispositif de thermistance, c'est-à-dire les caractéristiques de valeur de résistance-température (valeur de résistance, coefficient résistance-température β) et la précision de température $\pm A$ (°C) sont mesurés sur la gamme de température à partir de la température ambiante (par exemple 27°C) à 1000°C de la même manière que dans l'exemple de travail 1 ci-dessus. Le tableau 5 représente les résultats de l'évaluation représentés avec la composition du dispositif de thermistance (composition du matériau brut de thermistance). Il est à noter que le tableau 5 montre

aussi les résultats de l'évaluation des exemples de travail 10 à 17 ci-dessous. Le capteur de température 100 selon cet exemple montre une précision de température de $\pm 3^{\circ}\text{C}$, ce qui est une excellente valeur.

5 De plus, un microscope à électron analytique (AEM) a été utilisé pour examiner les phases cristallines des grains des phases cristallines qui affectent principalement la valeur de résistance et une analyse de la composition des grains de cristal de
10 $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ a été effectuée. Il en résulte que la composition des grains de cristal de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ s'est trouvée être dans la gamme de $\text{Y}:\text{Cr}:\text{Mn}=1:0,5:0,5$ à $\text{Y}:\text{Cr}:\text{Mn}=1:0,51:0,49$, ainsi pratiquement aucune dispersion conventionnelle dans la composition à partir
15 de la composition idéale n'a été observée, et ainsi l'uniformité de composition à l'ordre atomique ou moléculaire a été trouvée.

De plus, sur l'utilisation d'un microscope électronique à transmission (TEM) pour observer le
20 dispositif de thermistance 1, les divers grains de cristaux (dans cet exemple, grains de cristaux de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ et Y_2O_3) ont été trouvés comme étant de très fins grains de l'ordre de plusieurs nm (nanomètres) à plusieurs centaines de nm qui étaient uniformément
25 dispersés/mélangés dans la composition.

(Exemple de travail 10)

L'exemple de travail 10 est un exemple dans lequel le matériau brut en poudre pour le dispositif de
30 thermistance 1 consistant en un corps fritté mixte de $38\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3.62\text{Y}_2\text{O}_3$ est obtenu comme dans l'exemple de travail 9 mais cela est mis en œuvre au moyen d'une méthode en phase liquide par quoi les composés précurseurs sont mélangés dans une solution dans
35 laquelle le composé complexant d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) est dissous. La

Figure 13 représente le procédé de fabrication de cet exemple de travail 10.

Ici, dans la figure 12, la partie à partir de l'étape de formulation jusqu'à l'étape de calcination est équivalente à la première étape, et la partie à partir de la granulation et l'étape de séchage vers l'étape de frittage est équivalente à la seconde étape. Durant la première étape, tout d'abord comme nitrates (composés métalliques inorganiques) le nitrate d'yttrium ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), le nitrate de manganèse ($Mn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) et le nitrate de chrome ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), chacun avec une pureté de 99,9 % ou plus sont préparés comme les trois composés précurseurs qui servent de matériau de départ.

Ensuite, durant l'étape de formulation, les trois composés précurseurs mentionnés au-dessus sont pesés afin que la composition ultime du dispositif de thermistance 1 devienne du $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3 \cdot 62Y_2O_3$. De plus, afin d'ajouter du Ca comme composant d'aide au frittage au matériau de départ mentionné au-dessus, le composé métallique inorganique de nitrate de calcium ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) est pesé afin qu'il comporte 5 % en poids de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3 \cdot 62Y_2O_3$.

Ensuite, durant l'étape de dissolution et de mélange, de l'EDTA en quantité de 3 fois en poids celui du matériau de départ est dissous dans une quantité appropriée d'eau déminéralisée. Le matériau de départ et le $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ainsi pesés sont dissous dans la solution d'EDTA. Dans ce mélange liquide, les divers ions métalliques (Y, Cr, Mn, Ca) réagissent avec l'EDTA pour préparer un composant complexe de métal composite dans lequel ces ions de métal sont coordonnés et liés aux sites de coordination de l'EDTA.

Ensuite, durant l'étape de chauffage et de polymérisation, afin de causer une réaction de polymérisation dans ce composé complexe de métal composite et d'obtenir un précipité de sels de métaux,

l'agent de précipitation de sel de métal d'éthylène glycol est ajouté dans une quantité plus importante que la quantité minimum requise pour provoquer la réaction de polymérisation, puis la solution est agitée et
5 mélangée. Par la suite, ce mélange liquide est chauffé à 100-200°C pour avancer la réaction de polymérisation et obtenir un polymère formé du composé complexe de métal composite polymérisé.

Ensuite, durant l'étape de précipitation, le
10 chauffage est arrêté au point où la réaction de polymérisation est avancée suffisamment, et une quantité appropriée d'eau est ajoutée pour précipiter un précipité gélatineux du polymère mentionné au-dessus et du composé complexe de métal composite (ci-après
15 référence comme le "polymère, etc."). Puis cette précipitation est séparée par filtration et séchée, puis elle est calcinée pour obtenir un matériau brut en poudre avec la composition $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3 \cdot 62Y_2O_3$, la même composition que celle du dispositif de thermistance
20 1.

Ensuite, durant la seconde étape, le traitement est effectué de la même manière que dans l'exemple de travail 9 ci-dessus, afin que le matériau brut en poudre ainsi obtenu soit granulé. Ces granulés sont utilisés
25 dans les étapes de moulage et de frittage pour obtenir le dispositif de thermistance 1 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés comme un corps fritté mixte. Par la suite, ce dispositif de thermistance 1 assemblé en un capteur de température 100 de la même manière que
30 dans l'exemple de travail 9 ci-dessus, a été soumis à une évaluation de ses caractéristiques de valeur de résistance-température et de précision de température. Le Tableau 5 représente les résultats de l'évaluation. Le capteur de température 100 selon cet exemple a montré
35 une précision de température de $\pm 3^\circ C$, ce qui est une excellente valeur.

De plus, l'analyse de la composition par AEM a été effectuée comme au-dessus et il en résulte que la composition des grains de cristaux de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ qui est la phase de domination de valeur de résistance, a été trouvée dans une gamme de $Y:Cr:Mn=1:0,5:0,5$ à $Y:Cr:Mn=1:0,51:0,49$, ainsi pratiquement aucune dispersion conventionnelle dans la composition à partir de la composition idéale n'a été observée, et ainsi l'uniformité de la composition au niveau atomique et moléculaire a été constatée. De plus, il résulte de l'observation par TEM comme au-dessus, que les divers grains de cristaux de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ et Y_2O_3 ont été observés comme étant des grains très fins de l'ordre de plusieurs nm (nanomètres) à plusieurs centaines de nm qui étaient dispersés/mélangés de façon uniforme dans la composition.

(Exemple de travail 11)

L'exemple de travail 11 est un exemple dans lequel le matériau brut en poudre pour le dispositif de thermistance 1 constitué d'un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3 \cdot 62Y_2O_3$ est synthétisé au moyen d'une méthode en phase liquide utilisant des composés inorganiques de nitrate comme composés précurseur. La Figure 14 représente le procédé de fabrication de cet exemple de travail 11. Dans la figure 14, la partie à partir de l'étape de formulation jusqu'à l'étape de calcination est équivalente à la première étape, et la partie à partir de la granulation et l'étape de séchage jusqu'à l'étape de frittage est équivalente à la seconde étape.

Durant la première étape, tout d'abord, les nitrates d'yttrium, nitrate de manganèse et nitrate de chrome, chacun avec une pureté de 99,9 % (4N) ou plus sont préparés comme les trois composés précurseurs qui servent de matériau de départ. Ensuite, durant l'étape

de formulation, les trois composés précurseurs mentionnés au-dessus sont pesés afin que la composition ultime du dispositif de thermistance 1 devienne du $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$. De plus, afin d'ajouter du Ca comme composant d'aide au frittage au matériau de départ mentionné au-dessus, du $Ca(OC_2H_5)_2$ est pesé afin qu'il comporte 5 % en poids de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$.

Ensuite, durant l'étape de dissolution et de mélange, le matériau de départ et le $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ ainsi pesé est dissous dans une quantité appropriée d'eau. Aussi, afin d'obtenir un précipité de sels de métaux à partir du mélange liquide de composés de métal inorganique, l'agent précipitant de sel de métal de bicarbonate de sodium (Na_2CO_3) est utilisé. Une quantité de bicarbonate de sodium deux fois en poids celui du matériau de départ est dissous dans une quantité appropriée d'eau déminéralisée pour préparer une solution de bicarbonate de sodium (étape de solution d'agent précipitant).

Durant l'étape d'agitation et de mélange, afin d'obtenir un précipité de sels de métaux à partir de la réaction de co-précipitation du mélange liquide mentionné au-dessus de composés de métal inorganique et de solution de bicarbonate de sodium, le mélange liquide mentionné au-dessus de composés de métaux inorganiques est ajouté à la solution de bicarbonate de sodium et agité et mélange pour obtenir un précipité consistant en un carbonate composite. Puis, ce précipité est séparé par filtration, séché et puis calciné pour obtenir un matériau brut en poudre avec la composition $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$, la même composition que celle du dispositif de thermistance 1.

Ensuite, durant la seconde étape, le traitement est effectué de la même manière que dans l'exemple de travail 9 au-dessus, afin que le matériau brut en poudre ainsi obtenu soit granulé. Ces granulés sont utilisés

dans les étapes de moulage et de frittage pour obtenir le dispositif de thermistance 1 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés comme un corps fritté mixte. Par la suite, ce dispositif de thermistance 1 assemblé en un capteur de température 100 de la même manière que dans l'exemple de travail 9 ci-dessus, a été soumis à une évaluation de ses caractéristiques de valeur de résistance-température et de précision de température. Le Tableau 5 représente les résultats de cette évaluation. Le capteur de température 100 selon cet exemple a montré une précision de température de $\pm 5^{\circ}\text{C}$, ce qui est une excellente valeur.

De plus, l'analyse de la composition par AEM a été effectuée comme au-dessus, et il en résulte que la composition des grains de cristaux de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ qui est la phase dominant la valeur de résistance, a été trouvée dans la gamme de $\text{Y}:\text{Cr}:\text{Mn}=1:0,48:0,52$ à $\text{Y}:\text{Cr}:\text{Mn}=1:0,51:0,49$, ainsi pratiquement aucune dispersion conventionnelle dans la composition à partir de la composition idéale n'a été observée, et ainsi l'uniformité de la composition au niveau atomique ou moléculaire a été observée. De plus, il résulte de l'observation par TEM comme au-dessus, que les divers grains de cristaux de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ et Y_2O_3 ont été trouvés comme étant de fins grains de l'ordre de plusieurs nm à plusieurs centaines de nm qui étaient dispersés/mélangés de façon uniforme dans la composition.

(Exemple Comparatif 3)

L'exemple comparatif 3 est un exemple d'une méthode de fabrication de la composition de dispositif d'une thermistance de $38\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3 \cdot 62\text{Y}_2\text{O}_3$, la même composition que dans les exemples de travail 9 à 11 ci-dessus, mais la méthode en phase solide conventionnelle a été utilisée. Dans la méthode en phase solide de cet

exemple, les oxydes Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 , et le $CaCO_3$ comme composant d'aide au frittage ont été utilisés comme matériaux bruts. Le mélange et le broyage ont été effectués avec un broyeur à bille conventionnel. La Figure 15 représente le procédé de fabrication de cet exemple comparatif 3.

Tout d'abord, Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 et $CaCO_3$ chacun avec une pureté de 99,9 % ou plus sont préparés. Ensuite, durant l'étape de formulation, les trois composés précurseurs mentionnés au-dessus sont pesés afin que la composition ultime du dispositif de thermistance 1 devienne $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$. De plus, afin d'ajouter du Ca comme composant d'aide au frittage au matériau de départ mentionné au-dessus, le $CaCO_3$ est pesé afin qu'il comporte 5 % en poids du $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$.

Le fonctionnement du broyeur à billes durant l'étape de moulage est effectué comme suit. Un broyeur à billes est préparé en plaçant 2,5 kg de billes de diamètre de 15 mm et 2,5 kg de billes de diamètre de 20 mm faites de Al_2O_3 dans un pot en plastique (capacité de 20 litres). Les Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 et $CaCO_3$ pesés sont placés dans ce pot et 6 000 cm³ d'eau déminéralisée sont ajoutés puis le mélange et le broyage est effectué à 60 tours/minute pendant 6 heures pour obtenir une pâte de matériau brut. Dans le procédé de calcination, cette mixture pâteuse de matériau brut est séchée dans un sécheur par pulvérisation, et la poudre sèche ainsi obtenue est placée dans un creuset de 99,3 % d' Al_2O_3 et calcinée pendant 1 à 2 heures à 1100 à 1300°C dans un four à haute température dans l'air pour une calcine avec une composition de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$.

Durant l'étape de formulation 2, la quantité désirée de calcine mentionnée au-dessus qui est devenue un solide de type compact dans la calcination est pesée. Puis, durant l'étape de broyage (représentée comme

mélange et broyage dans la Figure 15) un broyage grossier est effectué dans une machine de mélange et de broyage et passé au travers d'un tamis de mailles de 30. Afin de broyer cela à nouveau, un broyeur à billes
5 similaire à celui de l'étape de mélange est utilisé. Les conditions de broyage du broyeur à billes ont été ajustées aux mêmes conditions que les conditions pour l'étape de mélange ci-dessus. De plus, un agent dispersant, un liant et un agent de libération de moule
10 ont été ajoutés dans cette étape de broyage.

La pâte de matériau brut des matériaux de thermistance ainsi obtenus a été granulée, séchée et moulée de la même manière que dans l'exemple de travail 9 ci-dessus pour obtenir un dispositif de thermistance
15 moulé. Ce dispositif moulé est placé sur un ajusteur gondolé fait de Al_2O_3 et fritté pendant 1 à 2 heures à 1500-1600°C dans l'air pour obtenir un dispositif de thermistance. Le dispositif de thermistance de cet exemple a la même structure que le dispositif de
20 thermistance 1 de la Figure 1, et le dispositif de thermistance est assemblé dans un capteur de température comportant la même structure que le capteur de température 100.

Par la suite, ce dispositif de thermistance
25 assemblé dans un capteur de température de la même manière que dans l'exemple de travail 9 ci-dessus a été soumis à une évaluation de ses caractéristiques de valeur de résistance-température et de précision de température. Le Tableau 6 représente les résultats de
30 l'évaluation. Le Tableau 6 montre aussi les résultats de l'évaluation des exemples comparatifs 4 à 6. Le capteur de température selon cet exemple comparatif 3 a montré des caractéristiques de valeur de résistance-température comparables à celles des exemples de travail 9 à 11 ci-
35 dessus, qui sont des corps frittés comportant la même

composition, mais sa précision de température était de $\pm 25^{\circ}\text{C}$, ce qui est bien plus mauvais.

De plus, l'analyse de composition par AEM a été effectuée sur la composition des grains de cristaux de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$, qui est la phase de domination de la valeur de résistance, de la même manière que dans l'exemple de travail 9. Et il en résulte que la composition des grains de cristaux a été trouvée dans la gamme de $\text{Y}:\text{Cr}:\text{Mn}=1:0,4:0,6$ à $\text{Y}:\text{Cr}:\text{Mn}=1:0,6:0,4$, comparée à la composition idéale $\text{Y}:\text{Cr}:\text{Mn}=1:0,5:0$, ainsi la dispersion dans la composition était importante et cela a été déterminé comme étant la cause de la dégradation de la précision de température.

Les exemples de travail mentionnés au-dessus 9 à 11 sont des exemples d'un dispositif de thermistance 1 faits du corps fritté mixte $38\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3.62\text{Y}_2\text{O}_3$, tandis que les exemples de travail suivants 12 à 17 s'appliquent à la méthode en phase liquide de la présente invention pour des compositions de thermistance autres que celles des exemples de travail 9 à 11. Ceux-ci sont des exemples du dispositif de thermistance 1 faits de corps frittés mélangés $40\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3.60\text{Al}_2\text{O}_3$ dans les exemples de travail 12 et 13 $(\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})(\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{0,2}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$ dans les exemples de travail 14 et 15 et $(\text{Al}_{0,7}\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,1})_2\text{O}_3.\text{MgO}.\text{CaO}$ dans les exemples de travail 16 et 17.

(Exemple de travail 12)

L'exemple de travail 12 est un exemple dans lequel le matériau brut en poudre pour le dispositif de thermistance 1 consistant en un corps fritté mixte de $40\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3.60\text{Al}_2\text{O}_3$ est synthétisé au moyen d'une méthode en phase liquide en utilisant des alkoxydes de métal comme composés précurseurs. Les Figures 16A et 16B représentent le procédé de fabrication de cet exemple de travail 12. Dans les Figures 16A et 16B, la partie à

partir de l'étape de formulation (formulation 1 et formulation 2) jusqu'à l'étape de calcination est équivalente à la première étape, et la partie à partir de la granulation et de l'étape de séchage jusqu'à l'étape de frittage est équivalente à la seconde étape.

Tout d'abord, les alkoxydes de métaux de triéthoxyttrium et de diéthoxymanganèse et de tris (2,4-pentadiono) chrome, chacun avec une pureté de 99,9 % ou plus, sont préparés comme les trois composés précurseurs (la formule chimique de chacun est la même que dans l'exemple de travail 9 au-dessus) qui servent de matériaux de départ. Ensuite, durant l'étape de formulation 1, les trois composés précurseurs mentionnés au-dessus sont pesés afin que la composition ultime du dispositif de thermistance 1 devienne $40Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3 \cdot 60Al_2O_3$. De plus, afin d'ajouter du Ca comme composant d'aide au frittage au matériau de départ mentionné au-dessus, l'alkoxyde de métal de diéthoxyde de calcium $Ca(OC_2H_5)_2$ est pesé afin qu'il comporte 5 % en poids du $40Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3 \cdot 60Al_2O_3$.

Ensuite, durant l'étape de dissolution et de mélange, le matériau de départ et le $Ca(OC_2H_5)_2$ ainsi pesé, est dissous dans un mélange de solvant d'éthanol et d'alcool isopropylique 10 fois la quantité du matériau de départ en poids et, durant l'étape d'agitation et de reflux, le reflux est effectué pendant 10 heures à 40-80°C pour obtenir une solution d'alkoxyde de métal composite (référéncée dans la présente invention comme le mélange liquide). Ensuite, dans la première étape de chauffage et de polymérisation, l'agent précipitant de sels de métaux de l'eau déminéralisée est ajouté afin d'hydrolyser cette solution d'alkoxyde de métal composite et ensuite la solution est agitée et mélangée. Ce mélange liquide est appelé le liquide de polymère de métal composite.

Ensuite, dans l'étape de formulation 2, le composé précurseur $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ est pesé afin que la composition ultime du dispositif de thermistance 1 devienne $40\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3 \cdot 60\text{Al}_2\text{O}_3$. Durant la seconde de dissolution et de mélange, ce composé ainsi pesé est dissous dans un mélange solvant d'éthanol et d'alcool isopropylique 10 fois la quantité du matériau de départ en poids. Dans la seconde étape d'agitation et de reflux, le reflux est effectué pendant 10 heures à 40-80°C pour obtenir une solution d'alkoxyde Al. Ensuite, durant la seconde étape de chauffage et de polymérisation, de l'eau déminéralisée (agent précipitant du sel de métal) est ajouté de la même manière que dans la solution d'alkoxyde de métal composite, puis la solution est agitée et mélangée. Ce mélange liquide est appelé est appelé liquide polymère Al.

De plus, durant l'étape de reflux et de précipitation, le liquide polymère de métal composite mentionné au-dessus et le liquide polymère Al sont mélangés et ce mélange liquide est mélangé tandis que le flux est effectué pendant 2 heures à 40-80°C pour obtenir un précipité gélatineux. Ensuite, après que ce précipité ait été séparé par filtration et séché, il est calciné pour obtenir un matériau brut en poudre avec la composition $40\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3 \cdot 60\text{Al}_2\text{O}_3$, la même composition que celle du dispositif de thermistance 1.

Ensuite, durant la seconde étape, de la même manière que dans l'exemple de travail 9 au-dessus, le matériau brut en poudre ainsi obtenu est sujet à la granulation et aux étapes de séchage, moulage et frittage pour obtenir le dispositif de thermistance 1 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés comme un corps fritté mixte. Par la suite, ce dispositif de thermistance 1 assemblé dans un capteur de température 100 de la même manière que dans l'exemple de travail 9

au-dessus, a été soumis à une évaluation de ses caractéristiques de valeur de résistance-température et de précision de température. Le Tableau 5 représente les résultats de cette évaluation. Le capteur de température
5 100 selon cet exemple a montré une précision de température de $\pm 2^\circ\text{C}$, ce qui est une excellente valeur.

De plus, l'analyse de la composition par AEM a été effectuée comme au-dessus, et il en résulte que la composition des grains de cristaux de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ qui
10 est la phase de domination de valeur de résistance, a été trouvée dans la gamme de $\text{Y}:\text{Cr}:\text{Mn}=1:0,5:0,5$ à $\text{Y}:\text{Cr}:\text{Mn}=1:0,51:0,49$, ainsi pratiquement aucune dispersion conventionnelle dans la composition à partir de la composition idéale n'a été observée, et
15 l'uniformité de la composition au niveau atomique ou moléculaire a été trouvée. De plus, il résulte de l'observation par TEM comme au-dessus, que les divers grains de cristaux de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ et Al_2O_3 ont été trouvés comme étant de très fins grains de l'ordre de
20 plusieurs nm à plusieurs centaines de nm qui étaient dispersés/mixés de façon uniforme dans la composition.

(Exemple de travail 13)

L'exemple de travail 13 est un exemple dans
25 lequel le matériau brut en poudre pour le dispositif de thermistance 1 consistant en un corps fritté mixte de $40\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3 \cdot 62\text{Al}_2\text{O}_3$ est synthétisé comme dans l'exemple de travail mentionné au-dessus 12, mais cela est effectué au moyen d'une méthode en phase liquide par
30 quoi les composés précurseurs sont mélangés dans une solution dans laquelle le composé complexant d'acide éthylènediaminetétraacétique EDTA est dissous. Les Figures 17A et 17B représentent le procédé de fabrication de cet exemple de travail 13.

35 Ici, dans les Figures 17A et 17B, la partie à partir de l'étape de formulation (formulation 1 et

formulation 2) jusqu'à l'étape de calcination est équivalente à la première étape, et la partie à partir de la granulation et de l'étape de séchage jusqu'à l'étape de frittage est équivalente à la seconde étape.

5 Tout d'abord les nitrates (composés métalliques inorganiques), nitrate d'yttrium, nitrate de manganèse et le nitrate de chrome, chacun avec une pureté de 99,9 % ou plus, sont préparés comme les trois composés précurseurs (la formule chimique de chacun est la même
10 que dans le travail 10 au-dessus) qui servent de matériau de départ.

Ensuite, durant l'étape de formulation 1, les trois composés précurseurs sont pesés afin que la composition ultime du dispositif de thermistance 1
15 devienne $40Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Al_2O_3$. De plus, afin d'ajouter du Ca comme composant d'aide au frittage au matériau de départ mentionné au-dessus, le composé métallique inorganique $(Ca(NO_3)_2.4H_2O)$ est pesé afin qu'il comporte 5 % en poids de $40Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Al_2O_3$.

20 Ensuite, durant la première étape de dissolution et de mélange, du EDTA dans une quantité de 3 fois en poids celui du matériau de départ est dissous dans une quantité appropriée d'eau déminéralisée. Le matériau de départ et le $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ ainsi pesé est dissous dans
25 la solution d'EDTA pour former le mélange liquide tel que référence dans la présente invention. Ensuite, durant la première étape de mélange et de reflux, dans ce mélange liquide, les différents ions métalliques (Y, Cr, Mn, Ca) réagissent avec l'EDTA pour préparer un
30 composant complexe de métal composite dans lequel ces ions métalliques sont coordonnés et liés aux sites de coordination de l'EDTA.

Ensuite, durant la première étape de chauffage et de polymérisation, afin de provoquer une réaction de
35 polymérisation dans ce composé complexe de métal composite et d'obtenir un précipité de sels de métaux,

l'agent de précipitation de sel de métal d'éthylèneglycol est ajouté dans une quantité plus importante que la quantité minimum requise pour provoquer la réaction de polymérisation, puis la solution est agitée et mélangée. Par la suite, ce mélange liquide est chauffé à 100-200°C pour faire avancer la réaction de polymérisation et obtenir un polymère formé du composé complexe de métal composite polymérisé.

Ensuite, dans l'étape de formulation 2, l' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est pesé afin que la composition ultime du dispositif de thermistance 1 devienne $40\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3 \cdot 60\text{Al}_2\text{O}_3$. Dans la seconde étape de dissolution et de mélange, ce composé ainsi pesé est dissous et mélangé dans de l'EDTA dissous et mélangé dans de l'eau déminéralisée dans une quantité de 3 fois en poids. Durant la seconde étape d'agitation et de reflux, le reflux est effectué pour faire réagir l' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ avec l'EDTA et préparer un composant complexe d'Al.

Ensuite, durant la seconde étape de chauffage et de polymérisation, afin de provoquer une réaction de polymérisation dans ce composé complexe d'Al et obtenir un précipité de sels de métaux, l'agent de précipitation de sel de métal d'éthylèneglycol est ajouté en excès pour provoquer la réaction de polymérisation, puis la solution est agitée et mélangée. Par la suite, ce mélange liquide est chauffé à 100-200°C pour faire avancer la réaction de polymérisation. Ce mélange liquide est appelé le liquide polymère Al.

Ensuite, durant l'étape de mélange et de précipitation, le liquide polymère de métal composite mentionné au-dessus et le liquide de polymère Al sont mélangés, et tandis que ce mélange liquide est agité, le chauffage est stoppé au point où la réaction de polymérisation a suffisamment progressé, et une quantité

appropriée d'eau déminéralisée (agent de précipitation de sel de métaux) est ajoutée pour précipiter le polymère, etc. comme un précipité gélatineux de sels de métaux. Puis ce précipité est séparé par filtration et séché, puis il est calciné pour obtenir un matériau brut en poudre avec la composition $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3 \cdot 62Y_2O_3$, la même composition que celle du dispositif de thermistance 1.

Ensuite, durant la seconde étape, de la même manière que dans l'exemple de travail 9 au-dessus, le matériau brut en poudre ainsi obtenu est soumis à la granulation et aux étapes de séchage, moulage et frittage pour obtenir le dispositif de thermistance 1 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés comme corps fritté mixte. Par la suite, ce dispositif de thermistance 1 assemblé dans un capteur de température 100 de la même manière que dans l'exemple de travail 9 au-dessus, a été soumis à une évaluation de ses caractéristiques de valeur de résistance-température et de précision de température. Le Tableau 5 représente les résultats de l'évaluation. Le capteur de température 100 selon cet exemple a montré une précision de température de $\pm 2^\circ C$, ce qui est une excellente valeur.

De plus, l'analyse de la composition par AEM a été effectuée comme au-dessus, et le résultat est que la composition des grains de cristaux de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$, qui est la phase dominante de la valeur de résistance, a été trouvée dans la gamme de $Y:Cr:Mn=1:0,5:0,5$ à $Y:Cr:Mn=1:0,51:0,49$, ainsi pratiquement aucune dispersion conventionnelle dans la composition à partir de la composition idéale n'a été observée, et ainsi l'uniformité de la composition de l'ordre atomique et moléculaire a été observée. De plus, il résulte des observations TEM ci-dessus, que les divers grains de cristaux de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ et Al_2O_3 ont été trouvés comme étant des grains très fins de l'ordre de plusieurs

nm à plusieurs centaines de nm qui étaient dispersés/mélangés de façon uniforme dans la composition.

(Exemple Comparatif 4)

5 L'exemple comparatif 4 est un exemple d'une méthode de fabrication de la composition d'un dispositif de thermistance de $40Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3 \cdot 60Al_2O_3$, la même composition que dans les exemples de travail 12 et 13 ci-dessus, mais la méthode en phase solide conventionnelle est utilisée. Dans la méthode en phase solide de cet exemple, les oxydes Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , et Al_2O_3 et du $CaCO_3$ comme composant d'aide au frittage ont été utilisés comme matériaux bruts. Le mélange et le broyage ont été effectués avec un broyeur à bille conventionnel. La Figure 18 représente le procédé de fabrication de l'exemple comparatif 4.

15 Tout d'abord, du Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Al_2O_3 et $CaCO_3$ chacun avec une pureté de 99,9 % ou plus sont préparés. Durant l'étape de formulation 1, les Y_2O_3 , Cr_2O_3 , et Mn_2O_3 sont pesés afin que la composition de la calcine après l'étape de calcination devienne $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$. De plus, afin d'ajouter du Ca comme composant d'aide au frittage au matériau de départ mentionné au-dessus, le $CaCO_3$ est pesé afin qu'il comporte 5 % en poids du $40Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3 \cdot 60Al_2O_3$. Puis, de la même manière que dans l'exemple comparatif 3 au-dessus, l'étape de mélange et l'étape de calcination ont été effectuées pour obtenir une calcine avec la composition $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$.

30 Durant l'étape de formulation 2, du Al_2O_3 est pesé afin que la composition devienne du $40Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3 \cdot 60Al_2O_3$. Puis, durant l'étape de broyage, la calcine et le Al_2O_3 ainsi pesés sont mélangés et le broyage est effectué avec un broyeur à billes avec les conditions de broyage ajustées aux mêmes conditions que celles de l'exemple comparatif 3. De

plus, un agent dispersant, un liant et un agent de libération de moule ont été ajoutés durant cette étape de broyage comme dans l'exemple comparatif 3.

De la même manière que dans l'exemple comparatif 3 au-dessus, la pâte visqueuse de matériau brut ainsi obtenue est granulée, séchée, moulée et frittée. Le dispositif de thermistance ainsi obtenu a été assemblé dans un capteur de température et ses caractéristiques de valeur de résistance-température et la précision de température ont été évaluées. Le Tableau 6 représente les résultats de cette évaluation. Le capteur de température selon cet exemple comparatif 4 a montré des caractéristiques de valeur de résistance-température comparables à celles des exemples de travail 12 et 13 au-dessus, qui sont des corps frittés comportant la même composition, mais sa précision de température était de $\pm 23^{\circ}\text{C}$, ce qui est pire.

De plus, l'analyse de composition AEM a été effectuée sur la composition des grains de cristaux de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$, qui est la phase de domination de la valeur de résistance, de la même manière que dans l'exemple de travail 9. Il en résulte que la composition des grains de cristaux $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ a été trouvée dans la gamme de $\text{Y}:\text{Cr}:\text{Mn}=1:0,4:0,6$ à $\text{Y}:\text{Cr}:\text{Mn}=1:0,6:0,4$, comparée à la composition idéale de $\text{Y}:\text{Cr}:\text{Mn}=1:0,5:0,5$, afin que la dispersion dans la composition soit importante, et cela a été déterminé comme étant la cause de la dégradation de la précision de température.

(Exemple de travail 14)

L'exemple de travail 14 est un exemple dans lequel le matériau brut en poudre pour un dispositif de thermistance 1 consistant en un corps fritté mixte de la composition $(\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})(\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{0,2}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$ est synthétisé au moyen d'une méthode en phase liquide utilisant des composés organométalliques comme les composés

précurseurs comme dans l'exemple 9 mentionné au-dessus.
La Figure 19 représente le procédé de fabrication de cet
exemple de travail 14. Dans la figure 19, la partie à
partir de l'étape de formulation jusqu'à l'étape de
5 calcination est équivalente à la première étape, et la
partie à partir de la granulation et de l'étape de
séchage jusqu'à l'étape de frittage est équivalente à la
seconde étape.

Premièrement, les alkoxydes de métal de
10 triéthoxyttrium ($\text{Y}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$), de diéthoxymanganèse
($\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) et de tris (2,4-pentadiono)chrome
($\text{Cr}[\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CHCOCH}_3]_3$), le triéthoxy de fer ($\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)
et tétraéthoxytitane ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) chacun avec une pureté
de 99,9 % ou plus sont préparés comme les cinq
15 composants précurseurs qui servent comme matériau de
départ.

Par la suite, durant l'étape de formulation, les
cinq composés précurseurs mentionnés au-dessus sont
pesés afin que la composition ultime du dispositif de
20 thermistance devienne $(\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})(\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{0,2}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$.
Puis, durant l'étape de dissolution et de mélange, le
matériau de départ ainsi pesé est dissous et mélangé
dans un mélange de solvant d'éthanol et d'alcool
isopropylique 10 fois la quantité du matériau de départ
25 en poids. Durant l'étape d'agitation et de reflux, le
reflux est effectué pendant 10 heures à 40-60°C pour
obtenir une solution d'alkoxyde de métal composite
(référéncée dans la présente invention comme le mélange
liquide).

30 Puis, durant l'étape de chauffage et de
polymérisation, l'agent précipitant de sel de métal de
l'eau déminéralisée est ajouté afin d'hydrolyser cette
solution d'alkoxyde de métal composite, puis la solution
est agitée et mélangée. De plus, durant l'étape de
35 reflux et de précipitation, le reflux est effectué
pendant 2 à 4 heures à 40-60°C pour obtenir un précipité

gélatineux d'un composite de sels métalliques. Puis, après que ce précipité ait été séparé par filtration et séché, il est calciné pour obtenir un matériau brut en poudre avec la composition $(Y_{0,9}Ca_{0,1})(Cr_{0,75}Fe_{0,2}Ti_{0,05})O_3$, la même composition que celle du dispositif de thermistance 1.

Ensuite, durant la seconde étape, de la même manière que dans l'exemple de travail 9 ci-dessus, le matériau brut en poudre ainsi obtenu est soumis à la granulation et aux étapes de séchage, moulage et frittage pour obtenir le dispositif de thermistance avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés comme un corps fritté mixte. Par la suite, ce dispositif de thermistance 1 assemblé dans un capteur de température 10 à de la même manière que dans l'exemple de travail 9 au-dessus, a été soumis à une évaluation de ses caractéristiques de valeur de résistance-température et de précision de température $\pm A$. Le tableau 5 représente les résultats de l'évaluation. Le capteur de température 100 selon cet exemple a montré une précision de température de $\pm 5^\circ C$, ce qui est une excellente valeur.

De plus, l'analyse de composition par AEM a été effectuée sur la composition des grains de cristaux de $(Y_{0,9}Ca_{0,1})(Cr_{0,75}Fe_{0,2}Ti_{0,05})O_3$, qui est la phase de domination de valeur de résistance, de la même manière qu'au-dessus. Il en résulte que la composition des grains de cristaux s'est trouvée être dans la gamme de $Y:Ca:Cr:Fe:Ti=1:0,9:0,1:0,75:0,2:0,05$ à $Y:Ca:Cr:Fe:Ti=0,9:0,1:0,74:0,21:0,05$ ainsi pratiquement aucune dispersion conventionnelle dans la composition à partir de la composition idéale n'a été observée, et ainsi l'uniformité de la composition de l'ordre atomique et moléculaire a été observée.

De plus, il résulte de l'observation TEM comme au-dessus que les divers grains de cristaux de $(Y_{0,9}Ca_{0,1})(Cr_{0,75}Fe_{0,2}Ti_{0,05})O_3$ a été observée comme étant

des grains très fins grains de l'ordre de plusieurs nm jusqu'à plusieurs centaines de nm qui étaient dispersés/mélangés de façon uniforme dans la composition.

5

(Exemple de travail 15)

L'exemple de travail 15 est un exemple dans lequel le matériau brut en poudre pour le dispositif de thermistance 1 consistant en un corps fritté mixte de la composition $(Y_{0,9}Ca_{0,1})(Cr_{0,75}Fe_{0,2}Ti_{0,05})O_3$ est synthétisé
10 comme dans l'exemple de travail mentionné au-dessus 10, mais cela est effectué au moyen d'une méthode en phase liquide par quoi les composés précurseurs sont mélangés dans une solution dans laquelle le composé complexant EDTA est dissous. La Figure 20 représente le procédé de
15 fabrication de cet exemple de travail 15.

Ici, dans la Figure 20, la partie à partir de l'étape de formulation jusqu'à l'étape de calcination est équivalente à la première étape, et la partie à
20 partir de la granulation et de l'étape de séchage jusqu'à l'étape de frittage est équivalente à la seconde étape. Tout d'abord, les nitrates (composés métalliques inorganiques), le nitrate d'yttrium $(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$, le nitrate de calcium $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$, le nitrate de chrome
25 $(Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$, nitrate de fer $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ et l'oxynitrate de titane $(5TiO_2 \cdot N_2O_5 \cdot 6H_2O)$, chacun avec une pureté de 99,9 % ou plus sont préparés comme les cinq composés précurseurs qui servent de matériau de départ.

Puis, durant l'étape de formulation, les cinq
30 composés précurseurs mentionnés au-dessus sont pesés afin que la composition ultime du dispositif de thermistance 1 devienne $(Y_{0,9}Ca_{0,1})(Cr_{0,75}Fe_{0,2}Ti_{0,05})O_3$. Ensuite, durant la première étape de dissolution et de mélange, l'EDTA dans une quantité de 4 fois en poids
35 celle du matériau de départ est dissous dans une quantité appropriée d'eau déminéralisée. Le matériau de

départ ainsi pesé est dissous dans cette solution d'EDTA pour former le mélange liquide tel que référencé dans la présente invention. Puis, durant l'étape de mélange et de reflux, dans ce mélange liquide, les divers ions métalliques (Y, Ca, Cr, Fe, Ti) réagissent avec l'EDTA pour préparer un composé complexe de métal composite dans lequel ces ions métalliques sont coordonnés et liés aux sites de coordination de l'EDTA.

Puis, dans l'étape de chauffage et de polymérisation, afin de provoquer une réaction de polymérisation dans ce composé complexe de métal composite et d'obtenir un précipité de sels de métaux, l'agent précipitant de sel de métal d'éthylèneglycol est ajouté en excès à la quantité minimum nécessaire pour provoquer la réaction de polymérisation, puis la solution est agitée et mélangée. Par la suite, ce mélange liquide est chauffé à 80-120°C pour faire avancer la réaction de polymérisation. Puis, durant l'étape de précipitation, le chauffage est stoppé au point où la réaction de polymérisation a suffisamment avancé, et une quantité appropriée d'eau déminéralisée (agent précipitant de sel de métaux) est ajoutée pour précipiter le polymère, etc.), comme un précipité gélatineux de sels de métaux.

Puis, cette précipitation est séparée par filtration et séchée, puis elle est calcinée pour obtenir un matériau brut en poudre avec la composition $(Y_{0,9}Ca_{0,1})(Cr_{0,75}Fe_{0,2}Ti_{0,05})O_3$, la même composition que celle du dispositif de thermistance 1.

Puis, durant la seconde étape, de la même manière que dans l'exemple de travail 9 ci-dessus, le matériau brut en poudre ainsi obtenu est soumis à la granulation et aux étapes de séchage, moulage et frittage pour obtenir le dispositif de thermistance 1 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés comme un corps fritté mixte. Par la suite, ce dispositif de

thermistance 1 assemblé en un capteur de température 100 de la même manière que dans l'exemple de travail 9 au-dessus, a été soumis à une évaluation de ses caractéristiques de valeur de résistance-température et de précision de température. Le Tableau 5 représente les résultats de l'évaluation. Le capteur de température 100 selon cet exemple a montré une précision de température de $\pm 5^{\circ}\text{C}$, ce qui est une excellente valeur.

De plus, les résultats de l'analyse de la composition par AEM et de l'observation par TEM ont été similaires à celles de l'exemple de travail 14 au-dessus, en ce que les grains de cristaux de $\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{0,2}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$, qui est la phase dominante de la valeur de résistance, se sont trouvés être des grains très fins de l'ordre de plusieurs nm à plusieurs centaines de nm qui sont dispersés/mélangés de façon uniforme dans la composition.

(Exemple Comparatif 5)

L'exemple comparatif 5 est un exemple d'une méthode de fabrication de la composition du dispositif de thermistance de $\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{0,2}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$, la même composition que dans les exemples de travail 14 et 15 ci-dessus, mais la méthode en phase solide conventionnelle est utilisée. Dans la méthode en phase solide de cet exemple, les oxydes Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 et CaCO_3 sont utilisés comme matériaux bruts. Le mélange et le broyage sont effectués avec un broyeur à bille conventionnel. La Figure 21 représente le procédé de fabrication de l'exemple comparatif 5.

Tout d'abord, du Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 et CaCO_3 chacun avec une pureté de 99,9 % ou plus sont préparés. Dans l'étape de formulation, les matériaux sont pesés afin que la composition de la calcine après l'étape de calcination devienne $\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{0,2}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$. Puis, de la même manière

que dans l'exemple comparatif 3 au-dessus, l'étape de mélange et l'étape de calcination sont effectuées pour obtenir une calcine.

Puis, de la même manière que dans l'exemple comparatif 3, la calcine ainsi obtenue est soumise au mélange et au broyage avec un broyeur à billes, et aux étapes de granulation, moulage et frittage pour obtenir un dispositif de thermistance. Le dispositif de thermistance ainsi obtenu a été assemblé dans un capteur de température et ses caractéristiques de valeur de résistance-température et sa précision de température ont été évaluées. Le Tableau 6 représente le résultat de l'évaluation. Le capteur de température selon cet exemple comparatif 5 a montré des caractéristiques de valeur de résistance-température comparables à celles des exemples de travail 14 et 15 ci-dessus, qui sont des corps frittés comportant la même composition, mais sa précision de température était de $\pm 30^{\circ}\text{C}$, ce qui n'est pas une bonne valeur.

De plus, l'analyse de composition AEM a été effectuée sur la composition des grains de cristaux de $\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{0,2}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$, qui est la phase de domination de la valeur de résistance, de la même manière qu'au-dessus. Il en résulte que la composition se trouvait dans la gamme $\text{Y:Ca:Cr:Fe:Ti} = 0,85:0,15:0,70:0,15:0,15$ à $\text{Y:Ca:Cr:Fe:Ti} = 0,93:0,07:0,78:0,21:0,01$ comparée à la composition idéale de $\text{Y:Ca:Cr:Fe:Ti} = 0,9:0,1:0,75:0,2:0,05$ ainsi la dispersion dans la composition était importante, et cela a été déterminé comme étant la cause de la dégradation de la précision de température.

(Exemple de travail 16)

L'exemple de travail 16 est un exemple dans lequel le matériau brut en poudre pour un dispositif de thermistance consistant en un corps fritté mixte de la

composition $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3.MgO.CaO$ est synthétisé durant la première étape au moyen d'une méthode en phase liquide utilisant des composés organométalliques comme composés précurseurs de la même manière que dans l'exemple de travail 9 ci-dessus. La Figure 22 représente le procédé de fabrication de cet exemple de travail 16. Dans la figure 22, la partie à partir de l'étape de formulation jusqu'à l'étape de calcination est équivalente à la première étape, et la partie à partir de la granulation et de l'étape de séchage jusqu'à l'étape de frittage est équivalente à la seconde étape.

Tout d'abord durant la première étape, les alkoxydes de métal de triéthoxyaluminium $(Al(OC_2H_5)_3)$, tris (2,4-pentadiono)chrome $(Cr[OC(CH_3)CHCOCH_3]_3)$ et du triéthoxy de fer $(Fe(OC_2H_5)_3)$ chacun avec une pureté de 99,9 % ou plus sont préparés comme les trois composés précurseurs qui servent comme matériau de départ. Puis, durant l'étape de formulation, les trois composés précurseurs mentionnés au-dessus sont pesés afin que la composition ultime du dispositif de thermistance devienne $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3.MgO.CaO$.

De plus, afin d'ajouter les matériaux bruts de Mg de Ca comme composants d'aide au frittage sous la forme de composés organométalliques similaires à ceux pour le matériau de départ mentionné au-dessus de diéthoxymagnésium $(Mg(OC_2H_5)_2)$ et de diéthoxycalcium $(Ca(OC_2H_5)_2)$ sont pesés afin que chacun comporte 2 % en poids de $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3$.

Ensuite, durant l'étape de dissolution et de mélange, le matériau de départ ainsi pesé est dissous et mélangé dans un mélange de solvant d'éthanol et d'alcool isopropylique 10 fois la quantité du matériau de départ en poids. Durant l'étape d'agitation et de reflux, le reflux est mis en œuvre pendant 10 heures à 40-80°C pour obtenir une solution d'alkoxyde de métal composite

(référéncée dans la présente invention comme le mélange liquide).

Ensuite, durant l'étape de chauffage et de polymérisation, l'agent précipitant de sel de métal de l'eau déminéralisée est ajouté afin d'hydrolyser cette solution d'alkoxyde de métal composite, puis la solution est agitée et mélangée. De plus, durant l'étape de reflux et de précipitation, le reflux est effectué pendant 2 à 4 heures à 40-60°C pour obtenir un précipité gélatineux d'un composite de sels métalliques. Puis, après que ce précipité ait été séparé par filtration et séché, il est calciné pour obtenir un matériau brut en poudre avec la composition $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3.MgO.CaO$, la même composition que celle du dispositif de thermistance 1.

Ensuite, durant la seconde étape, de la même manière que dans l'exemple de travail 9 au-dessus, le matériau brut en poudre ainsi obtenu est soumis à la granulation et aux étapes de séchage, moulage et frittage pour obtenir le dispositif de thermistance 1 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés comme un corps fritté mixte. Par la suite, ce dispositif de thermistance 1 assemblé dans un capteur de température 100 de la même manière que dans l'exemple de travail 9 au-dessus, a été soumis à une évaluation de ses caractéristiques de valeur de résistance-température et sa précision de température. Le Tableau 5 représente les résultats de l'évaluation. Le capteur de température 100 selon cet exemple a montré une précision de température de $\pm 5^\circ C$, ce qui est une excellente valeur.

De plus, une analyse de composition par AEM a été effectuée sur la composition des grains de cristal de $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3$, qui est la phase de domination de valeur de résistance, de la même manière qu'au-dessus. Il en résulte que la composition des grains de cristal s'est trouvée être dans la gamme de

Al:Cr:Fe=:0,7:0,2:0,1 à Al:Cr:Fe=:0,69:0,21:0,1, de sorte que pratiquement aucune dispersion conventionnelle dans la composition à partir de la composition idéale n'a été observée, et ainsi l'uniformité de la composition de l'ordre atomique et moléculaire a été observée.

De plus, il résulte de l'observation par TEM comme au-dessus que les divers grains de cristal de $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3$, MgO et CaO ont été trouvés comme étant des grains très fins de l'ordre de plusieurs nm à plusieurs centaines de nm.

(Exemple de travail 17)

L'exemple de travail 17 est un exemple dans lequel le matériau brut en poudre pour le dispositif de thermistance 1 consistant en un corps fritté mixte de composition $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3.MgO.CaO$ est synthétisé comme dans l'exemple de travail mentionné au-dessus 14, mais cela est effectué au moyen d'une méthode en phase liquide dans laquelle les composés précurseurs sont mélangés dans une solution dans laquelle le composé complexant EDTA est dissous. La Figure 23 représente le procédé de fabrication de cet exemple de travail 17.

Dans la Figure 23, la partie à partir de l'étape de formulation jusqu'à l'étape de calcination est équivalente à la première étape, et la partie à partir de la granulation et de l'étape de séchage jusqu'à l'étape de frittage est équivalente à la seconde étape. Tout d'abord les nitrates (composés métalliques inorganiques), nitrate d'aluminium, $(Al(NO_3)_3.9H_2O)$, nitrate de chrome $(Cr(NO_3)_3.9H_2O)$ et le nitrate de fer $(Fe(NO_3)_3.9H_2O)$, chacun avec une pureté de 99,9 % ou plus sont préparés comme les trois composés précurseurs qui servent de matériau de départ.

Ensuite, durant l'étape de formulation, les trois composés précurseurs mentionnés au-dessus sont

pesés afin que la composition ultime du dispositif de thermistance 1 devienne $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3.MgO.CaO$. De plus, afin d'ajouter les matériaux bruts de Mg et Ca comme composants d'aide au frittage sous la forme de composés métalliques inorganiques similaires à ceux du matériau de départ mentionné au-dessus, le nitrate de magnésium $(Mg(NO_3)_2.6H_2O)$ et le nitrate de calcium $(Ca(NO_3)_2.4H_2O)$ sont pesés afin qu'ils comportent 2 % en poids et 2 % en poids, respectivement de $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3.MgO.CaO$.

Ensuite, durant l'étape de dissolution et de mélange, l'EDTA dans une quantité de 3 fois en poids celle du matériau de départ est dissous dans une quantité appropriée d'eau déminéralisée. Le matériau de départ mentionné au-dessus est dissous dans la solution EDTA pour former le mélange liquide comme référencé dans la présente invention. Ensuite, durant l'étape de mélange et de reflux, dans ce mélange liquide, les divers ions de métal (Al, Cr, Fe, Mg, Ca) réagissent avec l'EDTA pour préparer un composé complexe de métal composite dans lequel ces ions métalliques sont coordonnés et liés aux sites de coordination de l'EDTA.

Puis, durant l'étape de chauffage et de polymérisation, afin de provoquer une réaction de polymérisation dans ce composé complexe de métal composite et d'obtenir un précipité de sels de métal, l'agent précipitant le sel de métal d'éthylèneglycol est ajouté en excès à la quantité minimum nécessaire pour provoquer la réaction de polymérisation, puis la solution est agitée et mélangée. Par la suite, ce mélange liquide est chauffé à 80-120°C pour faire avancer la réaction de polymérisation. Puis, durant l'étape de précipitation, le chauffage est stoppé au point où la réaction de polymérisation a avancé de façon suffisante, et une quantité appropriée d'eau déminéralisée (agent précipitant de sel de métal) est

ajoutée pour précipiter le polymère, etc. comme un précipité gélatineux de sel de métal.

Puis ce précipité est séparé par filtration et séché, puis il est calciné pour obtenir un matériau brut en poudre avec la composition $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3$. MgO.CaO, la même composition que celle du dispositif de thermistance 1.

Puis, durant la seconde étape, de la même manière que dans l'exemple de travail 9 au-dessus, le matériau brut en poudre ainsi obtenu est soumis à la granulation et aux étapes de séchage, moulage et frittage pour obtenir le dispositif de thermistance 1 avec les fils conducteurs 11 et 12 attachés comme un corps fritté mixte. Par la suite, ce dispositif de thermistance 1 assemblé en un capteur de température 100 de la même manière que dans l'exemple de travail 9 au-dessus, a été soumis à une évaluation de ses caractéristiques de valeur de résistance-température et de la précision de température. Le Tableau 5 représente les résultats de l'évaluation. Le capteur de température 100 selon cet exemple a montré une précision de température de $\pm 5^\circ C$, ce qui est une excellente valeur.

De plus, les résultats de l'analyse de la composition par AEM et les observations par TEM ont été similaires à celles de l'exemple de travail 14 au-dessus, en ce que les grains de cristal de $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3$ qui est la phase dominante la valeur de résistance, se sont trouvés avoir une composition uniforme de l'ordre moléculaire et atomique. De plus, les grains de cristal de $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3$ se sont trouvés être des grains de cristal très fins de l'ordre de plusieurs nm à plusieurs centaines de nm.

(Exemple Comparatif 6)

L'exemple comparatif 6 est un exemple d'une méthode de fabrication de la composition du dispositif

de thermistance de $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3.MgO.CaO$, la même composition que dans les exemples de travail 16 et 17 au-dessus, mais la méthode en phase solide conventionnelle est utilisée. Dans la méthode en phase
5 solide de cet exemple, les oxydes Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO et $CaCO_3$ sont utilisés comme les matériaux bruts. Le mélange et le broyage sont effectués avec un broyeur à bille conventionnel. La Figure 25 représente le procédé de fabrication de l'exemple comparatif 6.

10 Tout d'abord, du Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO et $CaCO_3$ chacun avec une pureté de 99,9 % ou plus sont préparés. Durant l'étape de formulation, les matériaux sont pesés afin que la composition de la calcine après l'étape de calcination devienne $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3$
15 $.MgO.CaO$. Puis, de la même manière que dans l'exemple comparatif 3 au-dessus, l'étape de mélange et l'étape de calcination sont effectuées pour obtenir une calcine.

Ensuite, de la même manière que dans l'exemple comparatif 3, la calcine ainsi obtenue est soumise au
20 mélange et au broyage avec un broyeur à billes, et la granulation, les étapes de moulage et de frittage pour obtenir un dispositif de thermistance. Le dispositif de thermistance ainsi obtenu a été assemblé en un capteur de température et ses caractéristiques de valeur de
25 résistance-température et sa précision de température ont été évaluées. Le Tableau 6 représente les résultats de l'évaluation. Le capteur de température selon cet exemple comparatif 6 a montré des caractéristiques de valeur de résistance-température comparables à celles
30 des exemples de travail 16 et 17 ci-dessus, qui sont des corps frittés ayant la même composition, mais sa précision de température était de $\pm 30^\circ C$, ce qui est moins bonne.

De plus, l'analyse de la composition par AEM a
35 été effectuée sur la composition des grains de cristal de $(Al_{0,7}Cr_{0,2}Fe_{0,1})_2O_3$, qui est la phase dominante la

valeur de résistance, de la même manière qu'au-dessus.
Il en résulte que la composition s'est trouvée dans la
gamme de $\text{Al:Cr:Fe}=0,78:0,17:0,05$ à $\text{Al:Cr:Fe}=0,65:0,23:0,12$ comparée à la composition idéale de
s $\text{Al:Cr:Fe}=0,7:0,2:0,1$, ainsi la dispersion dans la
composition était importante, et cela a été déterminé
comme étant la cause de la dégradation de la précision
de température.

Tableau 5

	Composition de matériaux brut de thermistance	Valeur de résistance (k Ω)		Coefficient de résistance- ce-température β (K)	Température de précision A (°C)
		Température ambiante (27°C)	1000°C		
Exemple de travail 9	38Y(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃ ·62Y ₂ O ₃	50	0,07	2580	±3
Exemple de travail 10	38Y(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃ ·62Y ₂ O ₃	50	0,07	2580	±3
Exemple de travail 11	38Y(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃ ·62Y ₂ O ₃	50	0,07	2580	±5
Exemple de travail 12	40Y(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃ ·60Al ₂ O ₃	50	0,07	2580	±2
Exemple de travail 13	40Y(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃ ·60Al ₂ O ₃	50	0,07	2580	±2
Exemple de travail 14	(Y _{0,9} Ca _{0,1}) (Cr _{0,75} Fe _{0,2} Ti _{0,05})O ₃	300	0,1	3140	±5
Exemple de travail 15	(Y _{0,9} Ca _{0,1}) (Cr _{0,75} Fe _{0,2} Ti _{0,05})O ₃	300	0,1	3140	±5
Exemple de travail 16	(Al _{0,7} Cr _{0,2} Fe _{0,1}) ₂ O ₃ ·MgO·CaO	600	0,3	2980	±5
Exemple de travail 17	(Al _{0,7} Cr _{0,2} Fe _{0,1}) ₂ O ₃ ·MgO·CaO	600	0,3	2980	±5

Tableau 6

	Composition de matériau brut de thermistance	Valeur de résistance (kΩ)		Coefficient de résistan- ce-tempéra- ture β (K)	Température de précision A (°C)
		(27°C)	1000°C		
Exemple Comparatif 3	38Y(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃ ·62Y ₂ O ₃	50	0,07	2580	±25,0
Exemple Comparatif 4	40Y(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃ ·60Al ₂ O ₃	50	0,07	2580	±23,0
Exemple Comparatif 5	(Y _{0,9} Ca _{0,1}) (Cr _{0,75} Fe _{0,2} Ti _{0,05})O ₃	300	0,1	3140	±30,0
Exemple Comparatif 6	(Al _{0,7} Cr _{0,2} Fe _{0,1}) ₂ O ₃ ·MgO·CaO	600	0,3	2980	±30,0

(Exemple de travail 18)

L'exemple de travail 18 est un exemple dans lequel le matériau brut en poudre pour le dispositif de thermistance 1 consistant en un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$ est obtenu, mais cela est effectué au moyen d'une méthode en phase liquide dans laquelle l'acide citrique d'agent formant complexé est utilisé comme les composés complexants composite, et l'éthylèneglycol est utilisé comme l'agent polymérisant. La Figure 18 représente le procédé de fabrication de cet exemple de travail 18. Dans la figure 18, la partie à partir de l'étape de formulation jusqu'à l'étape de calcination est équivalente à la première étape, et la partie à partir de la granulation et de l'étape de séchage jusqu'à l'étape de frittage est équivalente à la seconde étape.

Durant la première étape, premièrement les nitrates (composés métalliques inorganiques), nitrate d'yttrium ($Y(NO_3)_3.6H_2O$), le nitrate de manganèse ($Mn(NO_3)_3.6H_2O$) et le nitrate de chrome ($Cr(NO_3)_3.9H_2O$), chacun avec une pureté de 99,9 % ou plus, sont préparés comme les trois composés précurseurs qui servent comme matériau de départ.

Ensuite, durant l'étape de formulation, les trois composés précurseurs mentionnés au-dessus sont pesés afin que la composition ultime du dispositif de thermistance 1 devienne du $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$. De plus, afin d'ajouter du Ca comme composant d'aide au frittage au matériau de départ mentionné au-dessus, le nitrate de calcium de composé métallique inorganique ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$) est pesé afin qu'il comporte 5 % en poids de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$.

Ensuite, dans l'étape de dissolution et de mixage, tout d'abord 60 g d'acide citrique est dissous dans 2 litres d'eau déminéralisée pour obtenir une solution d'acide citrique dans laquelle

si e est le nombre de moles d'acide citrique et f est le nombre total de moles de tous les éléments constitutants Y, Cr et Mn de la composition, alors la concentration en acide citrique est $e/f=1$ (cela est défini comme étant une fois par mole).

Puis, durant l'étape d'agitation et de reflux, le matériau de départ au-dessus et le nitrate de calcium sont ajoutés à cette solution d'acide citrique, où les divers ions de métal (Y, Cr, Mn, Ca) réagissent avec l'acide citrique pour former un composite complexe de métal composite dans lequel ces ions de métal sont coordonnés et liés aux sites de coordination de l'acide citrique.

Ensuite, durant l'étape de chauffage et de polymérisation, afin de provoquer une réaction de polymérisation dans ce composé complexe de métal composite et obtenir un précipité de sel de métal, 100 ml de l'agent polymérisant d'éthylèneglycol est ajouté. Par la suite, ce mélange liquide est chauffé à 80-200°C pour faire avancer la réaction de polymérisation. Puis, le chauffage est stoppé au point lorsque la réaction de polymérisation a suffisamment avancée, pour obtenir un liquide visqueux gélatineux.

Puis, durant l'étape de séchage, ce polymère est placé dans un creuset de 99,7 % d' Al_2O_3 et séché, et durant l'étape de traitement de chauffage, il est traité à 600-1000°C pour obtenir une composition avec une composition de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$, la même que celle du dispositif de thermistance 1.

Ensuite, durant la seconde étape, le traitement est effectué de la même manière que dans l'exemple de travail 9 au-dessus, de sorte que les matériaux bruts en poudre ainsi obtenus soient granulés. Ces granulés sont utilisés dans les étapes de moulage et de frittage pour obtenir le dispositif de thermistance 1 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés comme un corps fritté mixte.

Par la suite, ce dispositif de thermistance 1
assemblé en un capteur de température 100 de la même
manière que dans l'exemple de travail 9 au-dessus, a été
soumis à une évaluation de ses caractéristiques de
valeur de résistance-température (valeur de résistance
et coefficient résistance-température β) et de précision
de température ($\pm A^{\circ}C$). Le tableau 7 représente les
résultats de l'évaluation avec la concentration en acide
citrique. Il est à noter que le tableau 7 montre aussi
les résultats de l'évaluation des exemples de travail
19-23 ci-dessous. Le capteur de température 100 selon
cet exemple a montré une précision de température de
 $\pm 5^{\circ}C$, ce qui est une excellente valeur.

De plus, le dispositif de thermistance 1 de cet
exemple a été soumise à une analyse quantitative des
différents éléments constituant de Y, Cr et Mn au moyen
d'une analyse de masse par sonde d'électron (EPMA). Les
résultats sont donnés dans le Tableau 8. Il est à noter
que le Tableau 8 montre aussi les résultats de l'analyse
des exemples de travail 19 à 23 ci-dessous ainsi que les
résultats de l'analyse de l'exemple comparatif 3
mentionné au-dessus.

Comme cela est évident à partir du tableau 8, la
dispersion dans la composition de différents éléments
constituants (déviations standard σ ; unités de %
d'atomes) s'est trouvée être diminuée
d'approximativement 1/2 de celle de la méthode en phase
solide conventionnelle. De plus, dans la méthode en
phase solide conventionnelle (exemple comparatif 3), la
dispersion dans la composition était plus importante que
dans la méthode en phase liquide, ainsi cette
augmentation dans la dispersion dans la composition a
été confirmée comme étant la cause de la dégradation de
la précision de température.

(Exemple de travail 19)

L'exemple de travail 19 est un exemple dans lequel le matériau brut en poudre pour le dispositif de thermistance 1 consistant en un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$ est obtenu par le même procédé de fabrication dans l'exemple de travail 18 au-dessus représenté dans la Figure 25, excepté que la concentration de l'acide citrique d'agent formant complexe est changée à deux fois par mole. Les précurseurs des éléments constituant réagissent avec cet acide citrique pour obtenir le matériau brut en poudre.

Le matériau brut en poudre ainsi obtenu est utilisé dans la seconde étape mentionnée au-dessus pour obtenir le dispositif de thermistance 1 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés comme un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$. Ce dispositif de thermistance assemblé en un capteur de température 100 a été soumis à une évaluation de ses caractéristiques de valeur de résistance-température (valeur de résistance et coefficient résistance-température β) et la précision de température ($\pm A^\circ C$) de la même manière que dans l'exemple de travail 9 au-dessus (voir Tableau 7).

Le capteur de température 100 selon cet exemple dans lequel la concentration en acide citrique a été ajustée à 2 fois par mole a montré une précision de température de $\pm 4^\circ C$, qui est une excellente valeur. De plus, dans cet exemple aussi, les résultats de l'analyse EPMA (voir tableau 8) a confirmé que la dispersion dans la composition des éléments constitutants a été réduite d'approximativement 1/3 de celle selon la méthode en phase solide conventionnelle.

(Exemple de travail 20)

L'exemple de travail 20 est un exemple dans lequel le matériau brut en poudre pour le dispositif de thermistance 1 consistant en un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$ est obtenu par le même procédé

de fabrication que dans l'exemple de travail 18 au-dessus représenté dans la Figure 25, excepté que la concentration de l'acide citrique d'agent formant complexe est changée à quatre fois par mole. Les précurseurs des éléments constituant réagissent avec l'acide citrique pour obtenir le matériau brut en poudre.

Le matériau brut en poudre ainsi obtenu est utilisé dans la seconde étape mentionnée au-dessus pour obtenir le dispositif de thermistance 1 avec des fils conducteurs 11 et 12 attachés comme un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$. Ce dispositif de thermistance 1 assemblé en un capteur de température 100 a été soumis à une évaluation de ses caractéristiques de valeur de résistance-température et de précision de température ($\pm A^\circ C$) de la même manière que dans l'exemple de travail 9 ci-dessus (voir Tableau 7).

Le capteur de température 100 selon cet exemple dans lequel la concentration en acide citrique a été ajustée à quatre fois par mole a montré une précision de température de $\pm 3^\circ C$, qui est une excellente valeur. De plus, dans cet exemple aussi, les résultats de l'analyse EPMA (voir tableau 8) ont confirmé que la dispersion dans la composition des éléments constitutants a été réduite à à peu près 1/3 à 1/4 de celle selon la méthode en phase solide conventionnelle.

(Exemple de travail 21)

L'exemple de travail 21 est un exemple dans lequel le matériau brut en poudre pour le dispositif de thermistance 1 consistant en un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$ est obtenu par le même procédé de fabrication que dans l'exemple de travail 18 au-dessus représenté dans la Figure 25, sauf que la concentration de l'acide citrique d'agent formant complexe est modifiée à dix fois par mole. Les

précurseurs de ces éléments constituant réagissent avec cet acide citrique pour obtenir le matériau brut en poudre.

Le matériau brut en poudre ainsi obtenu est
5 utilisé durant la seconde étape mentionnée au-dessus pour obtenir le dispositif de thermistance 1 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés comme un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$. Ce dispositif de thermistance 1 assemblé en un capteur de température 100
10 a été soumis à une évaluation de ses caractéristiques de valeur de résistance-température et de précision de température ($\pm 1^\circ C$) de la même manière que dans l'exemple de travail 9 ci-dessus (voir Tableau 7).

Le capteur de température 100 selon cet exemple
15 dans lequel la concentration en acide citrique a été ajustée à dix fois en poids a montré une précision de température de $\pm 1,5^\circ C$, qui est une excellente valeur. De plus, dans cet exemple aussi, les résultats de l'analyse EPMA (voir tableau 8) ont confirmé que la dispersion
20 dans la composition des éléments constitutants a été réduite à approximativement $1/4$ de celle selon la méthode en phase solide conventionnelle.

(Exemple de travail 22)

25 L'exemple de travail 21 est un exemple dans lequel le matériau brut en poudre pour le dispositif de thermistance 1 consistant en un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$ est obtenu par le même procédé de fabrication que dans l'exemple de travail 18 au-
30 dessus représenté dans la Figure 25, sauf que la concentration de l'acide citrique d'agent formant complexe est modifiée à vingt fois par mole. Les précurseurs des éléments constituant réagissent avec cet acide citrique pour obtenir le matériau brut en poudre.

35 Le matériau brut en poudre ainsi obtenu est utilisé durant la seconde étape mentionnée au-dessus

pour obtenir le dispositif de thermistance 1 avec des fils conducteurs 11 et 12 attachés comme un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$. Ce dispositif de thermistance 1 assemblé en un capteur de température 100 a été soumis à une évaluation de ses caractéristiques de valeur de résistance-température et de précision de température ($\pm 1^\circ C$) de la même manière que dans l'exemple de travail 9 au-dessus (voir Tableau 7).

Le capteur de température 100 selon cet exemple dans lequel la concentration en acide citrique a été ajustée à vingt fois en poids a montré une précision de température de $\pm 1,5^\circ C$, ce qui est une excellente valeur. De plus, dans cet exemple aussi, les résultats de l'analyse EPMA (voir tableau 8) ont confirmé que la dispersion dans la composition des éléments constitutants a été réduite à approximativement 1/4 de celle selon la méthode en phase solide conventionnelle.

(Exemple de travail 23)

L'exemple de travail 23 est un exemple dans lequel le matériau brut en poudre pour le dispositif de thermistance 1 consistant en un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$ est obtenu par le même procédé de fabrication que dans l'exemple de travail 18 au-dessus représenté dans la Figure 25, sauf que la concentration de l'acide citrique d'agent formant complexe est modifiée à trente fois par mole. Les précurseurs des éléments constituant réagissent avec cet acide citrique pour obtenir le matériau brut en poudre.

Il est à noter que lorsque la concentration en acide citrique est jusqu'à vingt fois par mole comme dans les exemples de travail 18 à 23 mentionnés au-dessus, le polymère ainsi obtenu était un liquide visqueux gélatineux, mais lorsque la concentration d'acide citrique devient 30 fois en poids comme dans cet exemple, le polymère ne devient pas un liquide visqueux

gélatineux, mais plutôt une partie devient un sol colloïdal fixe dispersé dans le liquide.

Par conséquent, afin d'éviter la dispersion à partir de la composition de thermistance idéale, dans l'étape de séchage mentionnée au-dessus, la quantité complète du sol fixé et du liquide a été placée dans le creuset d'aluminium mentionné au-dessus et séché. Ainsi, au travers du procédé de traitement de chaleur, le matériau brut en poudre avec une composition de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$, la même que celle du dispositif de thermistance 1, est obtenu.

Le matériau brut en poudre ainsi obtenu est utilisé durant la seconde étape mentionnée au-dessus pour obtenir le dispositif de thermistance 1 avec des fils conducteurs 11 et 12 attachés comme un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$. Ce dispositif de thermistance 1 assemblé en un capteur de température 100 a été soumis à une évaluation de ses caractéristiques de valeur de résistance-température et de précision de température ($\pm 1^\circ C$) de la même manière que dans l'exemple de travail 9 au-dessus (voir Tableau 7).

Le capteur de température 100 selon cet exemple dans lequel la concentration en acide citrique a été ajustée à trente fois par mole a montré une précision de température de $\pm 8^\circ C$, qui était une excellente valeur. De plus, dans cet exemple aussi, les résultats de l'analyse EPMA (voir tableau 8) ont confirmé que la dispersion dans la composition des éléments constituants a été réduite à approximativement 1/2 de celle selon la méthode en phase solide conventionnelle.

Tableau 7

	Concentration d'acide citrique	Valeur de résistance(k Ω)		Coefficient de résistan- ce tempéra- ture β (K)	Précision de température (°C)
		Température ambiante (27°C)	1000°C		
Exemple de travail 18	1 fois par mole	50	0,07	2580	± 5
Exemple de travail 19	2 fois par mole	50	0,07	2580	± 4
Exemple de travail 20	4 fois par mole	50	0,07	2580	± 3
Exemple de travail 21	10 fois par mole	50	0,07	2580	$\pm 1,5$
Exemple de travail 22	20 fois par mole	50	0,07	2580	$\pm 1,5$
Exemple de travail 23	30 fois par mole	100	0,20	2440	± 8

Tableau 8

	Concentration d'acide citrique	Dispersion de composition γ (at%)		
		Y	Cr	Mn
Exemple de travail 18	1 fois par mole	0,64	0,31	0,19
Exemple de travail 19	2 fois par mole	0,46	0,29	0,14
Exemple de travail 20	4 fois par mole	0,36	0,25	0,10
Exemple de travail 21	10 fois par mole	0,32	0,23	0,10
Exemple de travail 22	20 fois par mole	0,31	0,23	0,10
Exemple de travail 23	30 fois par mole	0,50	0,32	0,21
Exemple Comparatif 3	-	1,22	0,68	0,39

(Exemples des autres modifications du second aspect)

Ici, suit une description des autres modes de réalisation et d'autres exemples de travail du second aspect.

Dans les exemples de travail 9 et équivalents mentionnés au-dessus, des composés organométalliques d'alkoxyde de métal sont utilisés comme les substances précurseurs, et un liquide contenant de l'alcool est utilisé comme solvant, mais il est aussi possible d'utiliser d'autres composés organométalliques qui sont stables quand ils sont présent dans du benzène, du xylène ou d'autres solvants aromatique, par exemple du SYM-SY01 (marque commerciale, produite par Symetrix Corp.) ou équivalent peuvent être utilisés pour les composés Y (yttrium). De plus, il est possible d'utiliser des composés métalliques inorganiques qui sont stables quand ils sont présents dans des solvants d'ester organique, par exemple Y-03 (marque commerciale faite par Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.) ou équivalent peuvent être utilisés pour les composés Y.

De plus, dans les exemples de travail 9 et équivalents mentionnés au-dessus, des composés organométalliques d'alkoxydes de métal de métaux uniques sont utilisés comme les substances précurseurs, mais il est aussi possible d'utiliser des alkoxydes de métal de multiples éléments métalliques tels qu'un alkoxyde de métal contenant du Y, Cr et Mn (un alkoxyde composite), ou un alkoxyde composite contenant du Y, Ca, Cr, Fe et Ti, ou un alkoxyde composite contenant du Al, Cr, et Fe et un alkoxyde composite contenant du Mg et du Ca pour préparer le métal brut de thermistance en poudre de la même manière que dans l'exemple de travail 9 mentionné au-dessus.

De plus, dans les exemples de travail précédents 10, 13, 15 et 17, de l'EDTA est utilisé comme le composé

complexant, mais d'autres composés complexants qui sont stables pour coordonner des ions de métal peuvent être utilisés, par exemple, de l'acide citrique, de l'acétate, de l'oxalate, du stéarate ou équivalent peuvent être utilisés pour préparer le matériau brut de thermistance en poudre de la même manière que dans l'exemple de travail mentionné au-dessus 10.

De plus, dans les exemples précédents 9 à 23, un dispositif de thermistance cylindrique, compact de type masse 1 avec des dimensions de 1,6 mm de diamètre et 1,2 mm de longueur, par exemple, est obtenu mais dans la présente invention, la forme du dispositif de thermistance 1 importe peu. Par exemple, il est possible d'ajouter des liants, des matériaux de résine ou équivalents qui sont mélangés au matériau brut pour le dispositif de thermistance, pour ajuster sa viscosité ou sa dureté pour qu'il soit adéquat pour la formation en feuille, et ainsi obtenir une feuille de thermistance en forme de feuille avec une épaisseur de 200 μ m. L'épaisseur de quatre de ces feuilles laminées ensemble devient 1 mm, ainsi les mêmes effets bénéfiques des exemples de travail mentionnés au-dessus peuvent être obtenus avec un dispositif de thermistance de type en feuille laminée avec des fils conducteurs attachés.

De plus, il est possible d'ajouter des liants, des matériaux de résine ou équivalents qui sont mélangés au matériau brut pour le dispositif de thermistance, pour ajuster sa viscosité ou sa dureté pour qu'elle convienne au moulage par extrusion, et ainsi utiliser un moulage par extrusion pour obtenir un dispositif de thermistance moulé avec des orifices formés pour y attacher des fils conducteurs, puis insérer les fils conducteurs et fritter ensemble pour obtenir un dispositif de thermistance avec des fils conducteurs attachés, ainsi la même performance que dans les exemples de travail précédents peut être obtenue.

De plus, dans les exemples de travail mentionnés au-dessus 9 à 17, seuls des types uniques de composés ont été utilisés comme les substances précurseurs, c'est-à-dire des composés organométalliques, des composés complexants ou des composés métalliques inorganiques, mais tant que les matériaux d'une composition uniforme peuvent être obtenus, il est possible d'utiliser une combinaison de précurseurs, telle qu'une combinaison de composés métalliques inorganiques et de composés organométalliques, comme les composés précurseurs dans le matériau de départ, ou une combinaison de composés organométalliques et de composés complexants comme les composés précurseurs dans le matériau de départ.

De plus, dans les exemples de travail mentionnés au-dessus 9 à 17, les composés précurseurs sont mélangés et dissous dans l'alcool, dans de l'eau déminéralisée ou divers autres solvants, mais afin d'effectuer le mixage uniforme du mélange liquide devant être préparés, d'autres milieux de dispersion ou agents dispersants, ou acides ou bases pour ajuster le pH (concentration en ion hydrogène) peuvent être ajoutés et on obtient le matériau brut pour le dispositif de thermistance.

De plus, dans les exemples de travail mentionnés au-dessus 9 à 11, le $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$, qui est la phase dominant la valeur de résistance, et le Y_2O_3 , qui est la phase à haute résistance sont mélangés et dissous ensemble au moyen des composés précurseurs pour obtenir le matériau brut en poudre qui a la composition idéale du dispositif de thermistance, mais il est aussi possible de préparer seulement la phase dominant la valeur de résistance au moyen de la méthode en phase liquide pour obtenir un matériau brut en poudre et mélanger ce matériau brut en poudre avec d'autres compositions au moyen d'un broyeur à billes ou une autre méthode en phase solide. Même dans ce cas, la précision

de température peut être améliorée en comparaison d'un dispositif de thermistance obtenu au moyen de la méthode en phase solide conventionnelle.

De plus, dans les modes de réalisation mentionnés au-dessus, le matériau brut en poudre est préparé au moyen d'une méthode en phase liquide chimique dans lequel un agent précipitant le sel de métal est ajouté au mélange liquide des composés précurseurs, mais des méthodes de pyrolyse par buée, des méthodes de pyrolyse, des méthodes de séchage par congélation, des méthodes de combustion de solvant ou d'autres méthodes en phase liquide physiques peuvent aussi être utilisées pour préparer les matériaux bruts en poudre de thermistance. Même dans ce cas, la dispersion dans la composition peut être supprimée et la précision de température peut être améliorée en comparaison d'un dispositif de thermistance obtenu au moyen de la méthode en phase solide conventionnelle. Cette méthode devrait être comme étant le troisième aspect, plutôt que le second aspect.

(Exemple de travail 24)

L'exemple de travail 24 est un exemple d'utilisation de Y_2O_3 (matériau brut pour M1) et Cr_2O_3 et Mn_2O_3 (tous les deux des matériaux bruts pour M2) comme les matériaux bruts utilisés pour obtenir la partie de thermistance 13 consistant en un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$ ($a=0,38$, $b=0,62$), et formant un revêtement anti-réduction 14 de Y_2O_3 (matériau anti-réduction) sur la surface de cette partie de thermistance 13 (voir Figure 26).

La Figure 29 représente le procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de cet exemple de travail 24. Il est à noter que la Figure 29 montre aussi le procédé de fabrication des exemples de travail 25 à 28.

Les matériaux Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 et $CaCO_3$ chacun avec une pureté de 99,9 % ou plus sont préparés. Dans la formulation 1 afin d'obtenir la valeur de résistance désirée et le coefficient de résistance-température dans le dispositif de thermistance 1, les Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 sont pesés afin que le coefficient a et b de $aY(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.bY_2O_3$ ont la relation $a:b=38:62$ et le poids total est de 2000 g. De plus, 36 g de $CaCO_3$ sont ajoutés pour donner un mélange de matériau brut de Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 et $CaCO_3$ avec un poids total de 2036 g.

Ensuite, durant l'étape de mélange, afin d'effectuer un broyage fin des matériaux bruts de thermistance, un broyeur à mélange de média est utilisé. Le broyeur à mélange de média dans cet exemple est un broyeur à perles (fabriqué par Ashizawa Co., Ltd., modèle RVIV, capacité effective : 1,0 litre, capacité réelle : 0,5 litre). Les conditions de broyage pour ce broyeur à perles nécessitent l'utilisation de 3,0 kg de balles de zircone de 0,5 mm de diamètre comme le média de broyage, et que 80 % du volume de la chambre de mixage soient remplis de balles de zircone.

Les conditions de fonctionnement sont ajustées à une vitesse périphérique de 12 m/s et à une vitesse de rotation de 3110 tours/minute. Il est à noter que 4,5 litres d'eau distillée ont été utilisés comme agent de dispersion pour les 2036 g de matériau brut devant être mélangé, et le liant et l'agent de dispersion ont été ajoutés simultanément, puis le mélange et le broyage ont été effectués pendant 10 heures. Un liant d'alcool polyvinylique (PVA) a été ajouté dans la quantité de 20 g pour 2036 g du matériau brut devant être mélangé. La pâte épaisse de matériau brut après le mélange et le procédé de broyage a été évaluée en utilisant un granulomètre à laser et les résultats ont indiqué que la dimension de grains moyenne était de 0,4 μm (micromètre).

La pâte matériau brut ainsi obtenue est séchée dans un sécheur par pulvérisation sous des conditions de température d'entrée de chambre de séchage de 200°C et une température de sortie de 120°C (étape de séchage).

5 Les granulés de la poudre de matériau brut de thermistance ainsi obtenus étaient sphériques avec une dimension de grains moyenne de 30 μm et cette poudre de matériau brut est placée dans un creuset de 99,3 % d' Al_2O_3 et calcinée pendant 1 à 2 heures à 1100-1300°C
10 dans un four à haute température dans l'air pour obtenir une calcine de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ (étape de calcination).

La calcine mentionnée au-dessus qui est devenue un solide de type compact durant la calcination, a été
15 soumise à un broyage grossier dans une machine à mélange et à broyage et passé au travers d'un tamis de maille 30 pour obtenir une poudre de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ (formulation 2).

Ensuite, durant l'étape de broyage ("Mélange et
20 broyage" dans la Figure 29, afin d'effectuer un broyage fin du $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, un broyeur à perle similaire à celui utilisé dans l'étape de mélange mentionné au-dessus a été utilisé. Les conditions de fonctionnement du broyeur à perle sont les mêmes que celles dans
25 l'étape de mélange. De plus, durant l'étape de broyage, un agent de dispersion, un liant et un agent de libération de moule ont été ajoutés et moulus en même temps pour obtenir une pâte épaisse. La pâte de matériau brut des matériaux de thermistance ainsi
30 moulue a été évaluée en utilisant un granulomètre à laser, et les résultats ont indiqué que la dimension de grains moyenne était de 0,3 μm .

La pâte de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ obtenue après le broyage est séchée et granulée dans un sécheur à
35 pulvérisateur sous les mêmes conditions que dans l'étape de séchage pour obtenir les granulés de

$Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.Y_2O_3$. Ces granulés sont utilisés pour mouler la partie thermistance 13 de la Figure 26.

L'étape de moulage a été effectuée par une méthode de moulage par moule, dans laquelle des fils conducteurs de Pt 100 avec des dimensions (diamètre extérieur x longueur) de 0,3 mm x 10,5 mm ont été insérés dans un moule mâle, et les granulés ont été placés dans un moule femelle avec un diamètre intérieur de 1,89 mm. Le moulage a été effectué à une pression d'approximativement 1000 kgf/cm² pour obtenir une partie thermistance 13 moulé avec des fils conducteurs 11 et 12 attachés.

Durant l'étape de frittage, ce dispositif de thermistance moulé est placé dans un support ondulé fait de Al_2O_3 et fritté pendant 1 à 2 heures à 1400- 1600°C dans l'ordre pour obtenir une partie de thermistance de type masse, compacte, cylindrique 13 avec des dimensions de 1,6 mm en diamètre et de 1,2 mm de long consistant en un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$.

Ensuite, un matériau anti-réducteur est formé sur la surface de cette partie de thermistance 13 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés. Premièrement, durant l'étape de revêtement par immersion, un composé organométallique d'yttrium, qui est le précurseur au matériau anti-réducteur Y_2O_3 , est appliqué à la surface de cette partie de thermistance 13.

L'application du composé organométallique d'yttrium à la surface de la partie de thermistance est effectuée en utilisant une solution liquide de composé organométallique d'Yttrium (SYM-Y01, faite par Smetrix Corp, USA). Le revêtement par immersion est effectué en immergeant la partie thermistance 13 dans ce liquide et en la ressortant. De cette manière, ce composé organométallique d'yttrium qui est le précurseur du matériau anti-réducteur Y_2O_3 , est appliqué à la surface de la partie thermistance 13.

Par la suite, le solvant contenu dans le composé organométallique liquide mentionné au-dessus d'yttrium peut s'évaporer dans l'atmosphère à la température ambiante de la température ambiante à 40°C. En chauffant la partie thermistance 13 avec le précurseur mentionné au-dessus à sa surface à une température de 1200°C, un dispositif de thermistance 1 est obtenu avec un film d'épaisseur 0,5-5,0 µm du matériau anti-réducteur formé sur la surface de la partie thermistance 13 comme un revêtement anti-réducteur 14 (Figure 26) (étape de formation de revêtement).

Le dispositif de thermistance avec des fils conducteurs 11 et 12 a été assemblé comme cela est représenté sur la Figure 27 pour obtenir un capteur de température 100. Ce capteur de température 100 a été placé dans un four à haute température et sa caractéristique de résistance (valeur de résistance, β , ΔR^2) ont été évaluées sur la gamme de température partant de la température (par exemple 27°C) à 1000°C. Le tableau 9 présente les résultats de l'évaluation. Il est à noter que dans la formule $\Delta R^2 (\%) = (R_{\max t} / R_t) \times 100 - 100$, la température stimulée t est 600°C.

Le capteur de température 100 de cet exemple de travail 24 a montré une valeur de résistance dans la gamme de 50 Ω à 100 kΩ dans la gamme de température partant de la température ambiante jusqu'à 1000°C, et ainsi comporte des excellentes caractéristiques de valeur de résistance-température. Ainsi, un dispositif de thermistance qui est stable pour détecter des températures dans une large gamme de la température ambiante à 1000°C peut être prévu.

De plus, avec le capteur de température 100 de cet exemple de travail 24, le taux maximum de changement de résistance ΔR^2 pour le dispositif de thermistance 1 à l'intérieur de la capsule de métal a été trouvé comme montrant un niveau stable d'approximativement 3 %.

Pour cette raison, il n'est pas besoin d'effectuer le traitement de vieillissement thermique à haute température (approximativement 900°C) nécessaire pour stabiliser la résistance du dispositif conventionnel, et il n'est pas nécessaire d'utiliser une capsule faite de matériaux spéciaux chers, ainsi il est possible de prévoir un capteur de température qui comporte une valeur de résistance stable même lorsque le dispositif de température 1 lui-même est sujet à un environnement réduisant.

(Exemple de travail 25)

L'exemple de travail 25 est un exemple dans lequel après obtention d'une partie de thermistance 13 de la même manière que dans l'exemple de travail 24, un revêtement de Al_2O_3 est formé à la surface de cette partie de thermistance 13 comme matériau anti-réducteur. Le même procédé que dans l'exemple de travail est effectué jusqu'à ce que l'étape de frittage pour obtenir une partie de thermistance 13 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés. La partie de thermistance 13 consiste de façon similaire en un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.Y_2O_3.62Y_2O_3$

Ensuite, dans l'étape de revêtement par immersion, un composé organométallique d'aluminium (alkoxyde d'aluminium dans cet exemple) qui est le précurseur du matériau anti-réduisant Al_2O_3 est appliqué à la surface de cette partie de thermistance 13. Une solution liquide d'un composé organométallique d'aluminium (SYM-Al04, fait par Symetrix Corp, USA) a été utilisée comme précurseur à Al_2O_3 . De la même manière que dans l'exemple de travail 24, le revêtement par immersion a été utilisé pour former le précurseur pour le matériau anti-réduisant Al_2O_3 .

Par la suite, dans l'étape de formation de revêtement, de la même manière que dans l'exemple de

travail 24 le solvant est vaporisé et le chauffage est effectué pour obtenir un dispositif de thermistance 1 avec un film d'épaisseur 0,5-5,0 μm de matériau anti-réducteur formé sur la surface de la partie thermorésistante 13 comme un revêtement anti-réducteur 14. Le dispositif de thermistance 1 a été utilisé pour fabriquer un capteur de température 100 et ses caractéristiques de valeur de résistance-température ont été évaluées de la même manière. Le tableau 9 présente les résultats de l'évaluation

Le capteur de température 100 de cet exemple de travail 25 a montré de bonnes caractéristiques de valeur de résistance-température de la même manière que dans l'exemple de travail 24. De plus, le taux maximum de changement de résistance ΔR^2 pour le dispositif de thermistance 1 à l'intérieur du couvercle de métal s'est trouvé monté à un niveau stable de grossièrement 2 %. Par conséquent, il est possible de prévoir une thermistance comportant une performance similaire à celle de l'exemple au-dessus 24.

(Exemple de travail 26)

L'exemple de travail 26 est un exemple dans lequel après obtention d'une partie de thermistance 13 de la même manière que dans l'exemple de travail 24, un revêtement de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullite) est formé à la surface de cette partie de thermistance 13 comme matériau anti-réducteur. La même procédure que dans l'exemple de travail est effectué jusqu'à l'étape de frittage pour obtenir une partie de thermistance 13 avec des fils conducteurs 11 et 12 attachés. La partie de thermistance 13 consiste de façon similaire en un corps fritté mixte de $38\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3 \cdot 62\text{Y}_2\text{O}_3$

Ensuite, dans l'étape de revêtement par immersion, un composé organométallique d'aluminium et un composé organométallique de silicium (tous les deux des

alkoxydes dans cet exemple) qui sont les précurseur à la mullite de matériau anti-réduisant, sont appliqués à la surface de cette partie de thermistance 13.

Une solution liquide d'un composé organo-métallique d'aluminium (SYM-AlO4, fait par Symetrix Corp, USA) et une solution liquide d'un composé organométallique de silicium (SYM-SiO4, fait par Symetrix Corp., USA) sont utilisés comme les précurseurs à la mullite. La solution liquide d'un composé organométallique d'aluminium et la solution liquide d'un composé organométallique de silicium ont été réparties de sorte qu'une formulation de $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ est formée après le brûlage, et un mélange liquide de la solution liquide d'un composé organométallique d'aluminium et une solution liquide d'un composé organométallique de silicium a été préparée.

L'application du matériau anti-réducteur à la surface de la partie de thermistance 13 est effectuée par un revêtement par immersion de la même manière que dans l'exemple de travail 24 dans lequel la partie de thermistance 13 est plongée dans le mélange liquide et ressortie. De la même manière, le précurseur au matériau anti-réducteur de mullite est formé.

Par la suite, durant l'étape de formation de revêtement, de la même manière que dans l'exemple de travail 24, le solvant contenu dans le mélange liquide est vaporisé et le chauffage est effectué pour obtenir un dispositif de thermistance 1 avec un film d'épaisseur 0,5-5,0 μm de matériau anti-réducteur formé à la surface de la partie de thermorésistance 13 comme un revêtement anti-réducteur 14. Le dispositif de thermistance 1 a été utilisé pour fabriquer un capteur de température 100 et ses caractéristiques de valeur de résistance-temperature ont été évaluées de la même manière. Le Tableau 9 présente les résultats de l'évaluation

Le capteur de température 100 de cet exemple de travail 26 a montré de bonnes caractéristiques de valeur de résistance-température de la même manière que dans l'exemple de travail 24. De plus, le taux maximum de changement de résistance ΔR^2 pour le dispositif de thermistance 1 à l'intérieur du couvercle de métal s'est trouvé montré à un niveau stable d'approximativement 1,5 %. Par conséquent, il est possible de fournir une thermistance ayant une performance similaire à celle de l'exemple 24.

(Exemple de travail 27)

L'exemple de travail 27 est un exemple dans lequel, après l'obtention d'une partie de thermistance 13 de la même manière que dans l'exemple de travail 24, un revêtement de $Y_3Al_5O_{12}$ est formé sur la surface de cette partie de thermistance 13 comme matériau anti-réducteur. La même procédure que dans l'exemple de travail 24 est effectué jusqu'à ce que l'étape de frittage pour obtenir une partie de thermistance 13 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés. La partie de thermistance 13 consiste de façon similaire en un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$

Ensuite, durant l'étape de revêtement par immersion, un composé organométallique d'yttrium et un composé organométallique d'aluminium (tous les deux des alkoxydes dans cet exemple), qui sont les précurseur au matériau anti-réduisant $Y_3Al_5O_{12}$, sont appliqués à la surface de cette partie de thermistance 13.

Une solution liquide d'un composé organométallique d'yttrium (SYM-AL04, fait par Symetrix Corp, USA) et une solution liquide d'un composé organométallique de silicium (SYM-YO1, fait par Symetrix Corp., USA) et une solution liquide d'un composé organométallique d'aluminium (SYM-AL04, faite par Symetrix Corp., USA) ont été utilisées comme les

précurseur. La solution liquide d'un composé organométallique d'yttrium et la solution liquide d'un composé organométallique d'aluminium ont été préparées de sorte qu'une formulation de $Y_3Al_5O_{12}$ soit formée après le brûlage, et un mélange liquide de la solution liquide d'un composé organométallique d'yttrium et la solution liquide d'un composé organométallique d'aluminium a été préparée.

L'application du matériau anti-réducteur à la surface de la partie de thermistance 13 est formée par un revêtement par immersion de la même manière que dans l'exemple de travail 24 dans lequel la partie de thermistance 13 est plongée dans ce mélange liquide et ressortie. De cette manière, le précurseur au matériau anti-réducteur de mullite est formé.

Par la suite, durant l'étape de formation de revêtement, de la même manière que dans l'exemple de travail 24, le solvant contenu dans le mélange liquide est vaporisé et le chauffage est effectué pour obtenir un dispositif de thermistance 1 avec un film d'épaisseur 0,5-5,0 μm du matériau anti-réducteur formé sur la surface de la partie de thermorésistance 13 comme revêtement anti-réducteur 14. Le dispositif de thermistance 1 a été utilisé pour fabriquer un capteur de température 100 et ses caractéristiques de valeur de résistance-température ont été évaluées de la même manière. Le Tableau 9 représente les résultats de l'évaluation

Le capteur de température 100 de cet exemple de travail 27 a montré de bonnes caractéristiques de valeur de résistance-température de la même manière que dans l'exemple de travail 24. De plus, le taux maximum de changement de la résistance ΔR^2 pour le dispositif de thermistance 1 à l'intérieur du couvercle de métal s'est trouvé montré à un niveau stable d'approximativement 2,0 %. Par conséquent, il est possible de proposer un

capteur de température qui comporte une valeur de résistance stable même lorsque le dispositif de thermistance 1 lui-même est sujet à un environnement réduisant.

5

(Exemple de travail 28)

L'exemple de travail 28 est un exemple dans lequel, après l'obtention d'une partie de thermistance 13 de la même manière que dans l'exemple de travail 24, un revêtement de Y_3SiO_5 est formé à la surface de cette partie de thermistance 13 comme un matériau anti-réducteur. La même procédure que dans l'exemple de travail 24 est effectuée jusqu'à l'étape de frittage pour obtenir une partie de thermistance 13 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés. La partie de thermistance 13 consiste de façon similaire en un corps fritté mélangé de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3 \cdot 62Y_2O_3$.

Ensuite, durant l'étape de revêtement par immersion, un composé organométallique d'yttrium et un composé organométallique de silicium (tous les deux des alkoxydes dans cet exemple), qui sont les précurseur au matériau anti-réduisant Y_3SiO_5 , sont appliqués à la surface de cette partie de thermistance 13.

Une solution liquide d'un composé organométallique d'yttrium (SYM-YO1, fait par Symetrix Corp, USA) et une solution liquide d'un composé organométallique de silicium (SYM-SIO5, fait par Symetrix Corp., USA) ont été utilisées comme précurseur. La solution liquide d'un composé organométallique d'yttrium et la solution liquide d'un composé organométallique de silicium ont été distribuées dans une formulation telle que du $Y_3Al_5O_{12}$ est formé après le chauffage, et un mélange liquide de la solution liquide d'un composé organométallique d'yttrium et une solution liquide d'un composé organométallique de silicium a été préparée.

L'application du matériau anti-réducteur à la surface de la partie de thermistance 13 est effectuée par un revêtement par immersion de la même manière que dans l'exemple de travail 24 dans lequel la partie de thermistance 13 est plongée dans ce mélange liquide et ressortie. De cette manière, le précurseur au matériau anti-réducteur de mullite est formé.

Par la suite, dans l'étape de formation de revêtement, de la même manière que dans l'exemple de travail 24, le solvant contenu dans le mélange liquide est vaporisé et le chauffage est effectué pour obtenir un dispositif de thermistance 1 avec un film d'épaisseur 0,5-5,0 μm du matériau anti-réducteur formé à la surface de la partie de thermistance 13 comme revêtement anti-réducteur 14. Le dispositif de thermistance 1 a été utilisé pour fabriquer un capteur de température 100 et ses caractéristiques de valeur de résistance-température ont été évaluées de la même manière. Le Tableau 9 représente les résultats de l'évaluation

Le capteur de température 100 de cet exemple de travail 28 a montré de bonnes caractéristiques de valeur de résistance-température de la même manière que dans l'exemple de travail 24. De plus, le taux maximum de changement de la résistance ΔR^2 pour le dispositif de thermistance 1 à l'intérieur du couvercle de métal a montré un niveau stable de globalement 3,0 %. Par conséquent, il est possible de prévoir un capteur de température qui a une valeur de résistance stable même lorsque le dispositif de thermistance 1 lui-même est sujet à un environnement réducteur.

Tableau 9

	Composition de la partie thermistance	Composition anti-réduction	Valeur de résistance (k Ω)		Coefficient de résistance-température β (K)	Taux maximum de changement de la résistance à l'intérieur de la capsule de métal ΔR^2 (% , 600°C)
			R.T. (27°C)	1000°C		
Exemple de travail 24	38Y(Cr0.5Mn0.5)O ₃ ·62Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	50	0,14	2450	+3,0
Exemple de travail 25	"	Al ₂ O ₃	"	"	"	+2,0
Exemple de travail 26	"	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	"	"	"	+1,5
Exemple de travail 27	"	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	"	"	"	+2,0
Exemple de travail 28	"	Y ₂ SiO ₅	"	"	"	+3,0

(Exemple de travail 29)

L'exemple de travail 29 est un exemple d'obtention de la partie de thermistance 13 consistant en un corps fritté mixte de $40Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3 \cdot 60Al_2O_3$ (a=0,40, b=0,60), et formant un revêtement anti-réduction 14 de Y_2O_3 (matériau anti-réducteur) sur la surface de cette partie de thermistance 13.

La Figure 30 représente le procédé de fabrication pour le dispositif de thermistance de cet exemple de travail 29. Il est à noter que la Figure 30 représente aussi le procédé de fabrication des exemples de travail 30 à 33.

Les matériaux Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 et $CaCO_3$, chacun avec une pureté de 99,9 % ou plus sont préparés. Dans la formulation 1, afin que la composition de $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ soit obtenue après calcination, les Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 sont pesés afin que le rapport molaire Y:Cr:Mn devienne 2:1:1 et que le poids total soit de 2000 g. De plus, 36 g de $CaCO_3$ sont ajoutés pour donner un mélange de matériau brut de Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 et $CaCO_3$ avec un poids total de 2036 g.

Ensuite, durant l'étape de mélange, afin d'effectuer un broyage fin de ce mélange de matériau brut, un broyeur à mélange de milieu est utilisé. Le broyeur de mélange de milieu dans cet exemple est le même broyeur à perles que dans l'exemple de travail 24. Les conditions de mélange, les conditions de fonctionnement et la quantité d'agent de dispersion et de liant ajoutés ont été les mêmes que dans l'exemple de travail 24.

La pâte de matériau brut après le procédé de mélange et de broyage a été évaluée en utilisant un granulomètre à laser, et les résultats ont indiqué que la dimension de grains moyenne était de 0,3 μm .

La pâte de matériau brut ainsi obtenue est séchée dans un sécheur par pulvérisation sous les mêmes

conditions que dans l'exemple de travail 24 (étape de séchage). La poudre de matériau brut de thermistance ainsi obtenue est placée dans un creuset de 99,3 % d' Al_2O_3 et calcinée pendant 2 à 3 heures à 1100-1300°C dans un four à haute température dans l'air pour obtenir une calcine de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ (étape de calcination).

Ensuite, dans la formulation 2, la calcine mentionnée au-dessus qui est devenue un solide de type compact durant la calcination, a été soumise à un broyage grossier dans une machine à mélange et à broyage et est passée au travers un tamis de mailles de 30 # pour obtenir une poudre de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$. De plus cette poudre de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ et Al_2O_3 avec une pureté de 99,9 % ou plus sont préparés. Tous les deux sont pesés afin que le rapport molaire de formulation des deux(a:b) $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ devienne 40:60 et que le poids total soit de 2000 g.

Ensuite, durant l'étape de broyage ("Mélange et broyage" dans la Figure 30) le mélange pesé a été mélangé et moulu en utilisant un broyeur à perle de la même manière que dans l'étape de mélange mentionnée au-dessus. Les conditions de fonctionnement pour le broyeur à perle sont les mêmes que celles de l'étape de mélange. De plus, durant cette étape de broyage, un agent de dispersion, un liant et un agent de libération de moule ont été ajoutés et moulus en même temps pour obtenir une pâte. La pâte de matériau brut après le procédé de broyage a été évaluée en utilisant un granulomètre à laser, et les résultats ont indiqué que la dimension de grains moyenne était de 0,3 μm .

La pâte de matériau brut de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ et Al_2O_3 obtenue après broyage est séchée et granulée dans un sécheur à pulvérisation sous les mêmes conditions que dans l'étape de séchage pour obtenir des granulés mélangés de $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ et Al_2O_3 (étape de

granulation et de séchage). Ces granulés sont utilisés pour mouler le dispositif de thermistance.

L'étape de moulage a été effectuée par une méthode de moulage par moule de la même manière que dans l'exemple de travail 24, dans laquelle des fils conducteurs de Pt 100 ont été insérés dans un moule mâle, et les granulés ont été placés dans un moule femelle. Le moulage a été effectué à la même pression. pour obtenir une partie de thermistance moulée 13 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés. Cette partie de thermistance moulée 13 a été soumise à une étape de frittage de la même manière que dans l'exemple de travail 24 pour obtenir une partie de thermistance 13 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés.

Ensuite, un revêtement par immersion est effectué de la même manière que dans l'exemple de travail 24, dans lequel un composé organométallique d'yttrium, qui est le précurseur de matériau anti-réducteur Y_2O_3 , est appliqué à la surface de cette partie de thermistance 13. Puis, durant l'étape de formation du revêtement, un dispositif de thermistance 1 avec un film d'épaisseur 0,5-5,0 μm d'un revêtement anti-réducteur 14 de Y_2O_3 , formé sur la surface de la partie de thermistance 13, est obtenu.

Ce dispositif de thermistance 1 a été utilisé pour fabriquer un capteur de température 100 de la même manière que dans l'exemple de travail 24, et ses caractéristiques de valeur de résistance-température (valeur de résistance, β , ΔR^2) ont été évaluées de la même manière que dans l'exemple de travail 24. Le tableau 10 présente les résultats de l'évaluation.

Le capteur de température 100 de cet exemple de travail 24 a montré de bonnes caractéristiques de valeur de résistance-température comme dans l'exemple 24. De plus, le taux maximum de changement de résistance ΔR^2 pour le dispositif de thermistance 1 à l'intérieur du

couvercle de métal a montré un niveau stable approximativement de 3 %. Par conséquent, il est possible de fournir un capteur de température qui a les mêmes effets avantageux que dans l'exemple de travail 24.

(Exemple de travail 30)

L'exemple de travail 30 est un exemple d'obtention de la même partie de thermistance 13 que dans l'exemple de travail 29, et de formation d'un revêtement anti-réduction de Al_2O_3 à la surface de la partie de thermistance 13. Les étapes jusqu'à l'étape de chauffage sont effectuées de la même manière que dans l'exemple de travail 29 pour obtenir une partie de thermistance 13 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés. La partie de thermistance 13 consiste en un corps fritté mixte de $40\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3 60\text{Al}_2\text{O}_3$, le même que dans l'exemple de travail 29.

Ensuite, la formation du revêtement anti-réducteur 14 du matériau anti-réducteur Al_2O_3 sur la partie de thermistance 13 est effectuée de la même manière que dans l'exemple de travail 25. Ainsi, un dispositif de thermistance 1 avec un film d'épaisseur 0,5-5,0 μm d'un revêtement anti-réducteur 14 formé sur la surface de la partie de thermistance 13 est obtenu. Ce dispositif de thermistance 1 a été utilisé pour fabriquer un capteur de température 100 de la même manière que dans l'exemple de travail 24, et ses caractéristiques ont été évaluées de la même manière. Le tableau 10 présente les résultats de l'évaluation.

Le capteur de température 100 de cet exemple de travail 24 a montré des bonnes caractéristiques de valeur de résistance-température comme dans l'exemple 24. De plus, le taux maximum de changement de résistance ΔR^2 pour le dispositif de thermistance 1 à l'intérieur du couvercle de métal a montré un niveau stable de

2,0 %. Par conséquent, il est possible de fournir un capteur de température qui a les mêmes effets avantageux que dans l'exemple de travail 24.

(Exemple de travail 31)

L'exemple de travail 31 est un exemple d'obtention de la même partie de thermistance 13 que dans l'exemple de travail 29, et de formation d'un revêtement anti-réduction de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullite) sur la surface de la partie de thermistance 13. Les étapes jusqu'à l'étape de chauffage sont effectuées de la même manière que dans l'exemple de travail 29 pour obtenir une partie de thermistance 13 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés. La partie de thermistance 13 consiste en un corps fritté mixte de $40\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3 \cdot 60\text{Al}_2\text{O}_3$, le même que dans l'exemple de travail 29.

Ensuite, la formation du revêtement anti-réducteur 14 du matériau anti-réducteur $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullite) sur la partie de thermistance 13 est effectuée de la même manière que dans l'exemple de travail 26. Ainsi, un dispositif de thermistance 1 avec un film d'épaisseur $0,5\text{-}5,0 \mu\text{m}$ d'un revêtement anti-réducteur 14 formé sur la surface de la partie de thermistance 13 est obtenu. Ce dispositif de thermistance 1 a été utilisé pour fabriquer un capteur de température 100 de la même manière que dans l'exemple de travail 24, et ses caractéristiques ont été évaluées de la même manière. Le Tableau 10 présente les résultats de l'évaluation.

Le capteur de température 100 de cet exemple de travail 24 a montré des bonnes caractéristiques de valeur de résistance-température comme dans l'exemple 24. De plus, le taux maximum de changement de résistance ΔR^2 pour le dispositif de thermistance 1 à l'intérieur du couvercle de métal a montré un niveau stable de 1,5 %. Par conséquent, il est possible de fournir un

capteur de température qui a les mêmes effets avantageux que dans l'exemple de travail 24.

(Exemple de travail 32)

L'exemple de travail 32 est un exemple d'obtention de la même partie de thermistance 13 que dans l'exemple de travail 29, et la formation d'un revêtement anti-réduction de $Y_3Al_5O_{12}$ sur la surface de la partie de thermistance 13. Les étapes jusqu'à l'étape de chauffage sont effectuées de la même manière que dans l'exemple de travail 29 pour obtenir une partie de thermistance 13 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés. La partie de thermistance 13 consiste en un corps fritté mixte de $40Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.60Al_2O_3$, le même que dans l'exemple de travail 29.

Puis, la formation du revêtement anti-réducteur 14 du matériau anti-réducteur $Y_3Al_5O_{12}$ sur la partie de thermistance 13 est effectuée de la même manière que dans l'exemple de travail 27. Ainsi, un dispositif de thermistance 1 avec un film d'épaisseur $0,5-5,0 \mu m$ d'un revêtement anti-réducteur 14 formé à la surface de la partie de thermistance 13 est obtenu. Ce dispositif de thermistance 1 a été utilisé pour fabriquer un capteur de température 100 de la même manière que dans l'exemple de travail 24, et ses caractéristiques de résistance ont été évaluées de la même manière. Le Tableau 10 représente les résultats de l'évaluation.

Le capteur de température 100 de cet exemple de travail 24 a montré des bonnes caractéristiques de valeur de résistance-température comme dans l'exemple 24. De plus, le taux maximum de changement de résistance ΔR^2 pour le dispositif de thermistance 1 à l'intérieur du couvercle de métal a montré un niveau stable de 2,0 %. Par conséquent, il est possible de proposer un capteur de température qui présente les mêmes effets avantageux que dans l'exemple de travail 24.

(Exemple de travail 33)

L'exemple de travail 33 est un exemple d'obtention de la même partie de thermistance 13 que dans l'exemple de travail 29, et la formation d'un revêtement anti-réduction de Y_2SiO_5 sur la surface de la partie de thermistance 13. Les étapes jusqu'à l'étape de chauffage sont effectuées de la même manière que dans l'exemple de travail 29 pour obtenir une partie de thermistance 13 avec des fils conducteurs 11 et 12 fixés. La partie de thermistance 13 consiste en un corps fritté mélangé de $40Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.60Al_2O_3$, la même que dans l'exemple de travail 29.

Ensuite, la formation du revêtement anti-réducteur 14 du matériau anti-réducteur Y_2SiO_5 sur la partie de thermistance 13 est effectuée de la même manière que dans l'exemple de travail 28. Ainsi, un dispositif de thermistance 1 avec un film d'épaisseur $0,5-5,0 \mu m$ d'un revêtement anti-réducteur 14 formé sur la surface de la partie de thermistance 13 est obtenu. Ce dispositif de thermistance 1 a été utilisé pour fabriquer un capteur de température 100 de la même manière que dans l'exemple de travail 24, et ses caractéristiques de résistance ont été évaluées de la même manière. Le Tableau 10 représente les résultats de l'évaluation.

Le capteur de température 100 de cet exemple de travail 24 a montré des bonnes caractéristiques de valeur de résistance-température comme dans l'exemple de travail 24. De plus, le taux maximum de changement de résistance ΔR^2 pour le dispositif de thermistance 1 à l'intérieur du couvercle de métal a montré un niveau stable de 3,0 %. Par conséquent, il est possible de prévoir un capteur de température qui a les mêmes effets avantageux que dans l'exemple de travail 24.

Tableau 10

	Composition de la partie de thermistance	Composition anti-réduction	Valeur de résistance (k Ω)		Coefficient de résistance-température β (K)	Taux maximum de changement de la résistance à l'intérieur de la capsule de métal ΔR^2 (% , 600°C)
			R.T. (27°C)	1000°C		
Exemple de travail 29	40Y(Cr0.5Mn0.5)O ₃ ·62Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	50	0.07	2580	+3,0
Exemple de travail 30	"	Al ₂ O ₃	"	"	"	+2,0
Exemple de travail 31	"	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	"	"	"	+1,5
Exemple de travail 32	"	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	"	"	"	+2,0
Exemple de travail 33	"	Y ₂ SiO ₅	"	"	"	+3,0

(Exemple Comparatif 7)

L'exemple comparatif 7 est un exemple d'utilisation de Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 comme matériaux bruts utilisés pour obtenir la partie de thermistance 13 consistant en un corps fritté mixte de $38Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3.62Y_2O_3$ de la même manière que dans l'exemple de travail 24 et ne formant pas de matériau anti-réduisant à sa surface. A savoir, le dispositif a la composition du dispositif de thermistance 1 de la figure 26 sans revêtement anti-réduisant 14.

Le dispositif de thermistance de cet exemple comparatif 7 a été assemblé comme cela est représenté sur la Figure 26 au-dessus, pour obtenir un capteur de température 100 et ses caractéristiques de résistance ont été évaluées de la même manière que dans l'exemple de travail 24. Les résultats sont représentés sur le Tableau 11. Le capteur de température 100 de cet exemple a montré une valeur de résistance dans la gamme de 50Ω à $100 k\Omega$ dans la gamme de température partant de la température ambiante à $1000^\circ C$, et ainsi comporte une excellente caractéristique de valeur de résistance-température. Cependant, le rapport maximum de changement de résistance ΔR^2 pour le dispositif de thermistance 1 à l'intérieur du couvercle de métal a montré un niveau de 30 %, ainsi sa stabilité de valeur de résistance lorsque le dispositif de thermistance lui-même est soumis à une atmosphère réductrice est pauvre en comparaison aux exemples de travail ci-dessus.

Il est à noter que lorsque le capteur de température de cet exemple a été soumis à un vieillissement thermique de $900^\circ C \times 100$ heures, le taux de changement ΔR^2 a grimpé à un niveau de 5 % et s'est stabilisé. Par conséquent, le vieillissement thermique de $900^\circ C \times 100$ heures est nécessaire afin de stabiliser la résistance du dispositif de thermistance de cet exemple.

(Exemple Comparatif 8)

L'exemple comparatif 8 est un exemple d'utilisation de Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , $CaCO_3$ et Al_2O_3 comme matériaux bruts utilisés pour obtenir la partie de thermistance 13 consistant en un corps fritté mixte de $40Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3 \cdot 62Y_2O_3$ de la même manière que dans l'exemple de travail 29 et ne formant pas un matériau anti-réduisant à sa surface. A savoir, le dispositif comporte la composition du dispositif de thermistance 1 de la figure 26 sans revêtement anti-réduisant 14, de la même manière que dans l'exemple comparatif 7.

Le dispositif de thermistance de cet exemple comparatif 8 a été assemblé comme cela est représenté dans l'exemple comparatif 7 au-dessus pour obtenir un capteur de température 100, et ses caractéristiques de résistance ont été évaluées.

Le capteur de température de cet exemple a aussi des excellentes caractéristiques de valeur de résistance-température. Cependant, le taux maximum de changement de résistance ΔR^2 pour le dispositif de thermistance 1 à l'intérieur du couvercle de métal a montré un niveau de 25 %, ainsi sa stabilité de valeur de résistance lorsque le dispositif de thermistance lui-même est soumis à une atmosphère réductrice est pauvre en comparaison aux exemples de travail au-dessus.

Il est à noter que lorsque le capteur de température de cet exemple a été soumis à un vieillissement thermique de $900^\circ C \times 100$ heures, le taux de changement de résistance ΔR^2 a sauté à un niveau de 5 % et s'est stabilisé. Par conséquent, le vieillissement thermique de $900^\circ C \times 100$ heures est nécessaire afin de stabiliser la résistance du dispositif de thermistance de cet exemple.

Tableau 11

	Composition de la partie de thermistance	Valeur de résistance (k Ω)		Coefficient résistance-température β (K)	Taux maximum de changement de la résistance à l'intérieur de la capsule de métal ΔR^2 (% , 600°C)
		R.T. (27°C)	1000°C		
Exemple Comparatif 7	38Y(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃ ·62Y ₂ O ₃	50	0.14	2450	+30,0
Exemple Comparatif 8	40Y(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃ ·60Y ₂ O ₃	50	0.07	2580	+25,0

(Exemples des autres modifications du quatrième aspect)

En addition aux exemples de travail 24-33 au-dessus, en formant le matériau anti-réduction selon cet aspect de l'invention sur la surface des dispositifs de thermistance conventionnels tels que des dispositifs de thermistance à haute température faites principalement de Cr_2O_3 , des dispositifs de thermistance avec une composition de type de corundum de $(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$, des dispositifs de thermistance avec une seule composition de perovskite de $(\text{Cr}, \text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$, il est possible de prévoir un dispositif de thermistance qui comporte des caractéristiques stables sans fluctuation dans la résistance de l'atmosphère de réduction dans le couvercle de métal, ainsi le vieillissement thermique du capteur de température n'est pas nécessaire.

De plus, dans les exemples de travail au-dessus, les matériaux de Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullite) et Y_2SiO_5 peuvent être combinés librement comme le matériau anti-réduisant pour former un revêtement anti-réduisant consistant en une pluralité de couches de matériau anti-réduisant sur la surface du dispositif de thermistance, et les mêmes effets méritoires décrits au-dessus peuvent être obtenus.

De plus, dans les exemples de travail mentionnés au-dessus 24 à 33, un dispositif de thermistance de type masse compacte cylindrique 1 avec des dimensions de 1,6 mm de diamètre et 1,2 mm de longueur, par exemple, est obtenu, mais dans la présente invention, la forme du dispositif de thermistance 1 importe peu.

Par exemple, il est possible d'ajouter des liants, des matériaux de résine ou équivalents qui sont mélangés au matériau brut pour le dispositif de thermistance, pour ajuster sa viscosité ou sa dureté pour être approprié à la formation en feuilles, et ainsi obtenir une feuille de thermistance en forme de feuille

avec une épaisseur de 200 μm . L'épaisseur de cinq de ces feuilles laminées ensemble devient 1 mm, ainsi les mêmes effets avantageux des exemples de travail mentionnés ci-dessus peuvent être obtenus avec un dispositif de thermistance de type en feuille laminée avec des fils conducteurs fixés.

De plus, il est possible d'ajouter des liants, des matériaux de résine ou équivalents qui sont mélangés au matériau brut pour le dispositif de thermistance, pour ajuster sa viscosité ou sa dureté pour être adéquat pour le moulage par extrusion, et ainsi utiliser un moulage par extrusion pour obtenir un dispositif de thermistance moulé avec des orifices formés pour y fixer des fils conducteurs, puis insérer les fils conducteurs et fritter ensemble pour obtenir un dispositif de thermistance avec des fils conducteurs attachés, ainsi la même performance que dans les exemples de travail ci-dessus peut être obtenue.

De plus, dans les exemples de travail mentionnés au-dessus 24 à 33, les précurseurs du matériau anti-réduction utilisés étaient les composés organométalliques alcoolates (alkoxydes de métal) contenant seulement des éléments métalliques uniques, mais des liquides des liquides alcoolates qui contiennent plus qu'un des éléments sélectionnés parmi le groupe de Y, Al et Si, peuvent être utilisés. Par exemple des liquides ou des composés organométalliques d'aluminium-yttrium, des composés organométalliques d'yttrium-silicium peuvent être utilisés pour appliquer les précurseurs du matériau anti-réduisant.

De plus, dans les exemples de travail mentionnés au-dessus 24-33, des composés organométalliques ont été utilisés comme précurseurs du matériau anti-réduisant, mais des nitrates, des sels de chlorure, des acétates, des oxalates ou équivalents peuvent être utilisés comme précurseurs du matériau anti-réduisant, et leurs

solutions liquides peuvent être utilisées pour appliquer les précurseurs du matériau anti-réduisant.

De plus, dans les exemples de travail mentionnés au-dessus 24 à 33, les méthodes de formation du matériau anti-réduisant est donnée comme un revêtement par immersion, le procédé de fabrication humide représentatif, mais d'autres méthodes de formation du matériau anti-réduisant peuvent être utilisées afin d'obtenir un dispositif de thermistance avec un matériau anti-réduisant formé à la surface de la partie thermorésistante. D'autres procédés de fabrication humides comportent : le revêtement par pulvérisation, le revêtement par flamme, l'application, l'impression, l'électroplaquage, l'électrophorèse et d'autres méthodes de formation du matériau anti-réduction. De plus, le dispositif de thermistance peut aussi être obtenu en moulant et chauffant les précurseurs au matériau anti-réduisant pour former le matériau anti-réduisant.

De plus, des procédés de fabrication à sec incluent la déposition par faisceau d'électron, la pulvérisation et d'autres dépositions par vapeur physiques (PVD), des méthodes de déposition par vapeur chimiques (CVD) qui peuvent être utilisées pour former le matériau anti-réduisant. De plus, le dispositif de thermistance peut aussi être obtenu en moulant et chauffant les précurseurs au matériau anti-réduction pour former le matériau anti-réduction.

L'épaisseur du film du matériau anti-réduction peut être ajustée librement en fonction des conditions de fonctionnement des divers procédés de fabrication.

De plus, dans les exemples de travail mentionnés au-dessus 24 à 33, le matériau anti-réduction est formé à la surface de la partie de thermistance après l'étape de frittage, mais par application les précurseurs du matériau anti-réduction à la partie de thermistance après le moulage (étape de moulage) durant le procédé de

fabrication représenté dans les Figures 29 et 30, il est possible d'obtenir un dispositif de thermistance avec un matériau anti-réduisant formé à sa surface, où ils sont frittés de façon simultanée.

5 De plus, durant l'étape de fabrication représentée sur les Figures 29 et 30, après l'étape de moulage, la partie de thermistance est chauffée à 1200-1400°C pour obtenir une partie de thermistance chauffée, ainsi en appliquant les précurseurs du matériau anti-
10 réduisant à cette partie de thermistance chauffée et en chauffant, il est aussi possible d'obtenir un dispositif de thermistance avec un matériau anti-réduisant formé à sa surface.

De plus, afin d'augmenter la force par laquelle
15 le matériau anti-réduction adhère au dispositif de thermistance, il est possible de former une couche principale (couche principale) au moyen d'une méthode de procédé humide ou une méthode de procédé à sec puis de former une seconde couche du matériau anti-réduction sur
20 la surface complète de ladite première couche au moyen de ladite méthode par procédé humide ou méthode par procédé sec, et ainsi obtenir un dispositif de thermistance pour obtenir les mêmes effets avantageux.

Cette couche principale peut être sélectionnée
25 librement à partir des matériaux de matériau anti-réduisant de Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , $Y_3Al_5O_{12}$, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (mullite) et Y_2SiO_5 , et le rapport de composition, la concentration des liquides précurseurs, les caractéristiques de moulage de la partie de thermistance
30 et les conditions de fonctionnement des divers procédés de fabrication peuvent être commandés librement.

De plus, afin d'ajouter ou d'appliquer des fonctions concernant le coefficient thermique
d'expansion, la conductivité de chaleur, la résistance à
35 la chaleur ou équivalent, il est possible d'ajouter d'autres matériaux à ladite couche principale et à

ladite couche secondaire, ou des adhésifs composites peuvent être utilisés pour obtenir un dispositif de thermistance plus complexe, mais les mêmes effets avantageux décrits sont toujours obtenus.

5 Il est à noter que dans le capteur de température 100 de la Figure 27 où le dispositif de thermistance des divers exemples ci-dessus est utilisé, une structure sans couvercle de métal 2 peut aussi être utilisée.

10 Comme cela est décrit au-dessus, le dispositif de thermistance de cet aspect de l'invention est supposé supprimer le mouvement des atomes d'oxygène à partir du dispositif vers l'extérieur du dispositif dans un environnement de réduction, et ainsi une structure de
15 dispositif est adoptée par quoi un matériau anti-réduisant est formé sur la surface de la partie de thermistance. Ainsi, la réduction du dispositif de thermistance lui-même est supprimée et la stabilité de valeur de résistance est obtenue.

20 Par conséquent, dans le dispositif de thermistance du quatrième aspect de la présente invention, il n'est pas besoin d'effectuer un vieillissement thermique pour stabiliser la résistance, et il n'est pas besoin d'utiliser un couvercle fait de
25 matériaux spéciaux chers, aussi il est possible de fournir un capteur de température qui a un taux stable de changement de résistance ΔR^2 .

REVENDECATIONS

1 - Méthode de fabrication d'un dispositif de thermistance comportant un corps fritté, comprenant :

une étape dans laquelle une pluralité de composés précurseurs qui contiennent des éléments métalliques sont mélangés dans la phase liquide pour former un mélange liquide,

une étape dans laquelle un agent précipitant de sel métallique est ajouté audit mélange liquide pour précipiter un précipité gélatineux de sels métalliques contenant une pluralité desdits éléments métallique,

une étape dans laquelle ledit précipité est soumis au séchage et à un traitement de chauffage pour former un matériau brut en poudre qui est une composition de poudre contenant une pluralité desdits éléments métalliques, et

une étape dans laquelle ledit matériau brut en poudre est fritté pour former ledit corps fritté.

2 - Méthode de fabrication selon la revendication 1 dans laquelle, durant ladite formation d'un mélange liquide, ladite pluralité de composés précurseurs sont mélangés dans la phase liquide avec un composé complexant qui a au moins deux groupes carboxyles comme site de coordination et a au moins un autre site de coordination, pour former ledit mélange liquide, et

ladite pluralité de composés précurseurs et ledit composé complexant réagissent dans ledit mélange liquide pour former un composé complexe de métal composite dans lequel au moins un desdits éléments métalliques est coordonné.

3 - Méthode selon la revendication 2, caractérisé en ce que de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ou de l'acide citrique est utilisée comme dit composé complexant.

4 - Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'un composé organométallique ou plus sélectionnés à partir des alkylates de métal, des acétylacétonates de métal ou des carboxylates de méta, sont utilisés comme dits composés précurseurs.

5 - Méthode de fabrication d'un dispositif de thermistance selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'un composé de métal inorganique ou plus sélectionné parmi les groupes de composés de nitrates, composés oxynitrates, chlorures et oxychlorures, sont utilisés comme dits composés précurseurs.

6 - Méthode de fabrication d'un dispositif de thermistance comportant un corps fritté comportant :

une étape dans laquelle une pluralité de composés précurseurs qui contiennent des éléments métalliques sont mélangés dans la phase liquide pour former un mélange liquide,

une étape dans laquelle un matériau brut en poudre qui est une composition de poudres contenant une pluralité desdits éléments métalliques est formée à partir dudit mélange liquide, et

une étape dans laquelle ledit matériau brut en poudre est fritté pour former ledit corps fritté.

7 - Capteur de température, caractérisé en ce qu'il contient un dispositif de thermistance qui est fabriqué par l'une des méthodes de fabrication selon les revendications 1-6, et en ce que la dimension de grains dudit corps fritté est plus petite que 1 μm .

$\frac{1}{28}$

Fig. 1

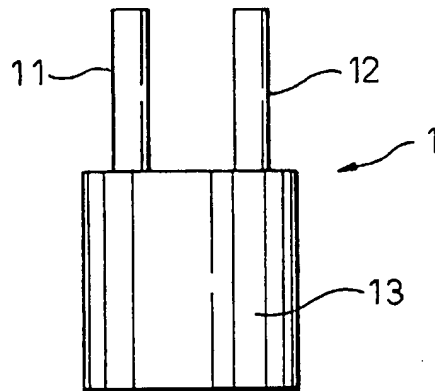


Fig. 2

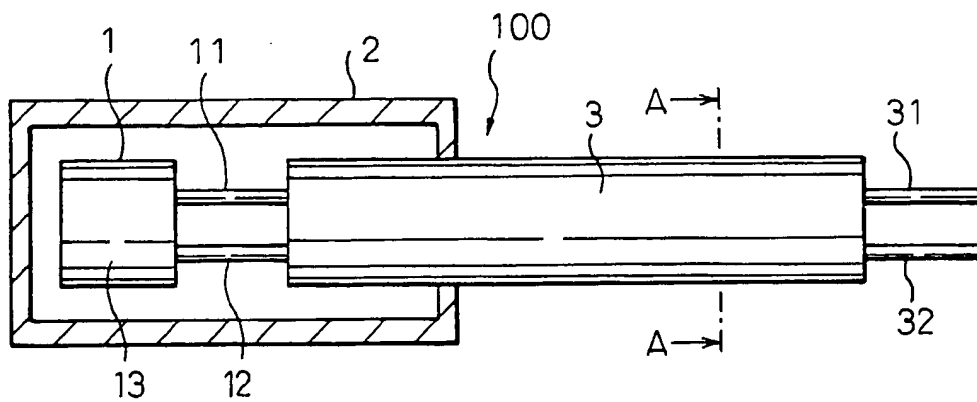
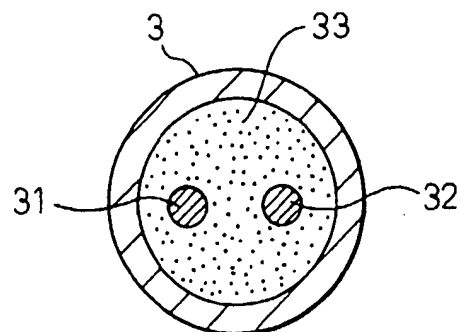
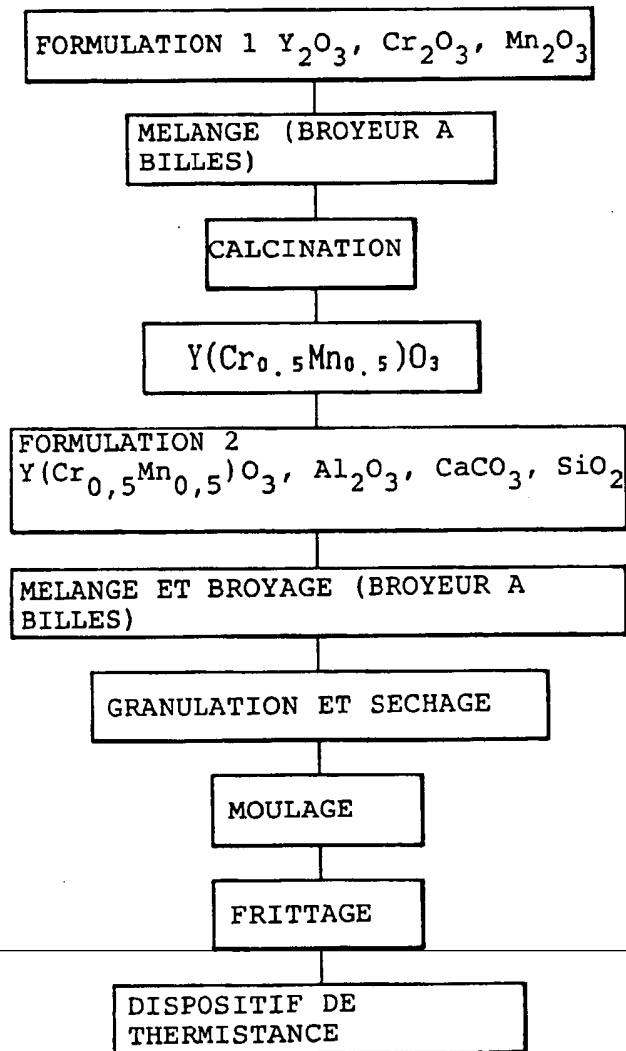


Fig. 3



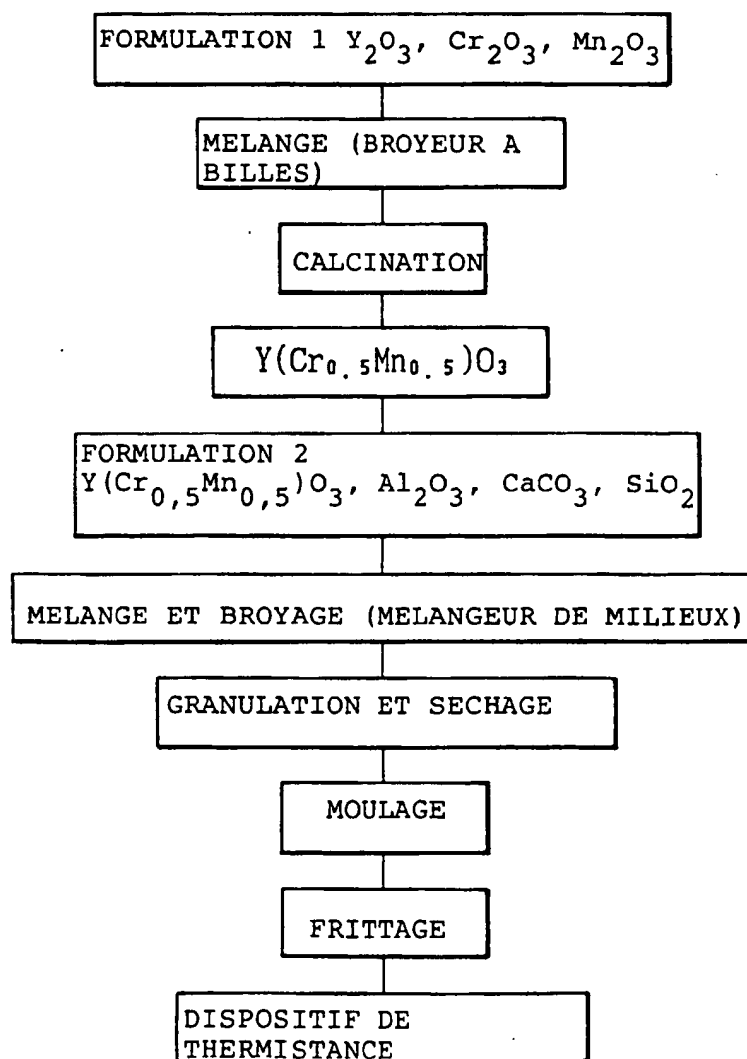
$\frac{2}{28}$

Fig. 4



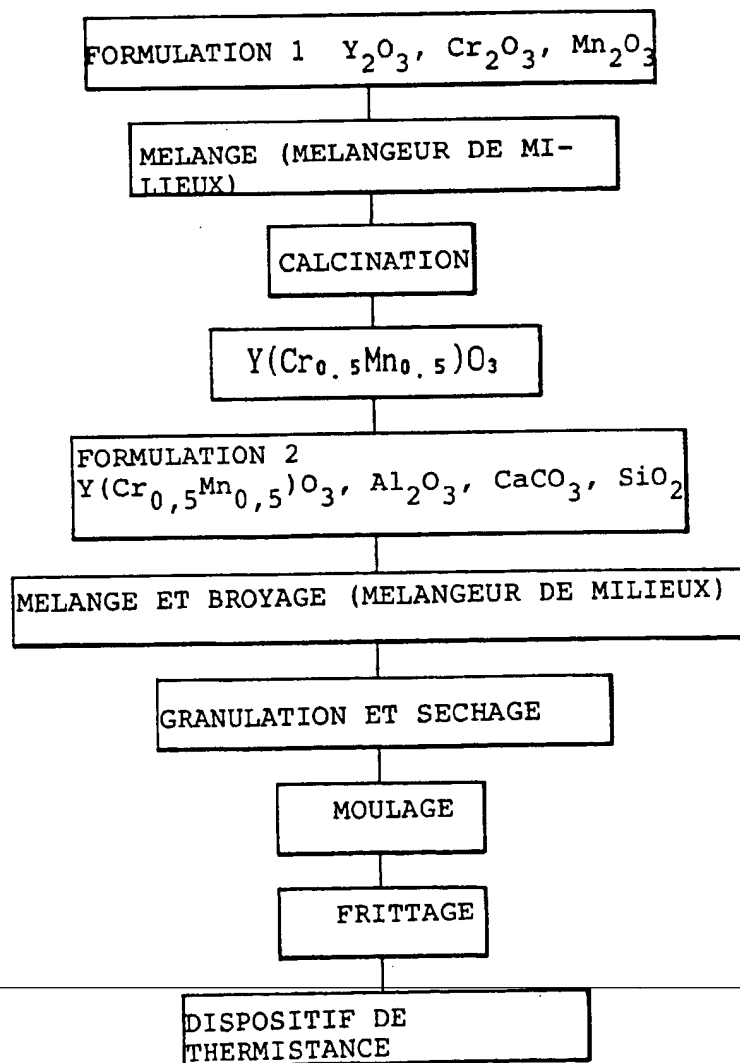
$\frac{3}{28}$

Fig.5



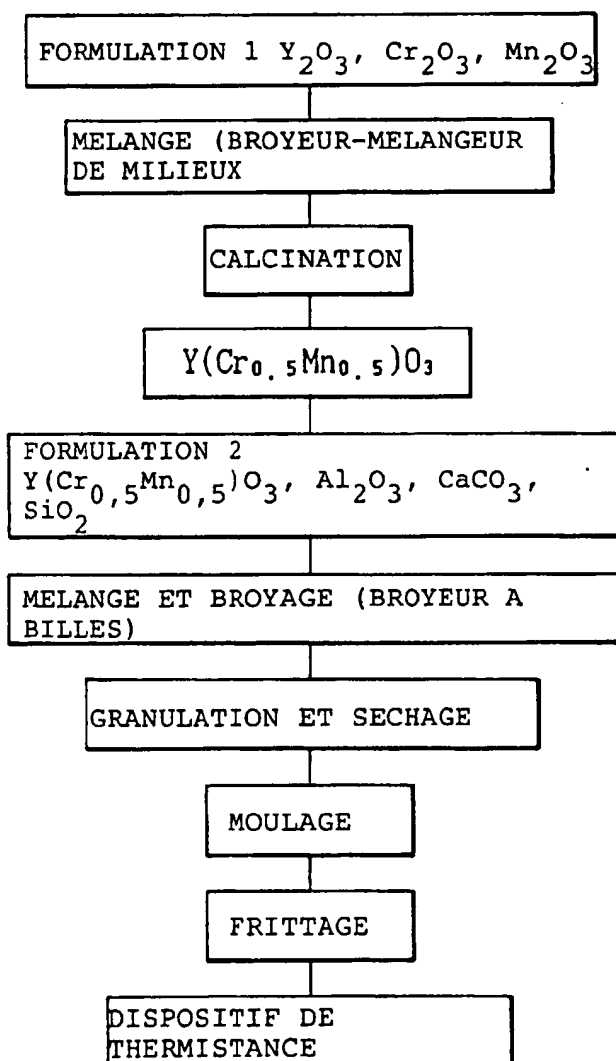
4/28

Fig. 6



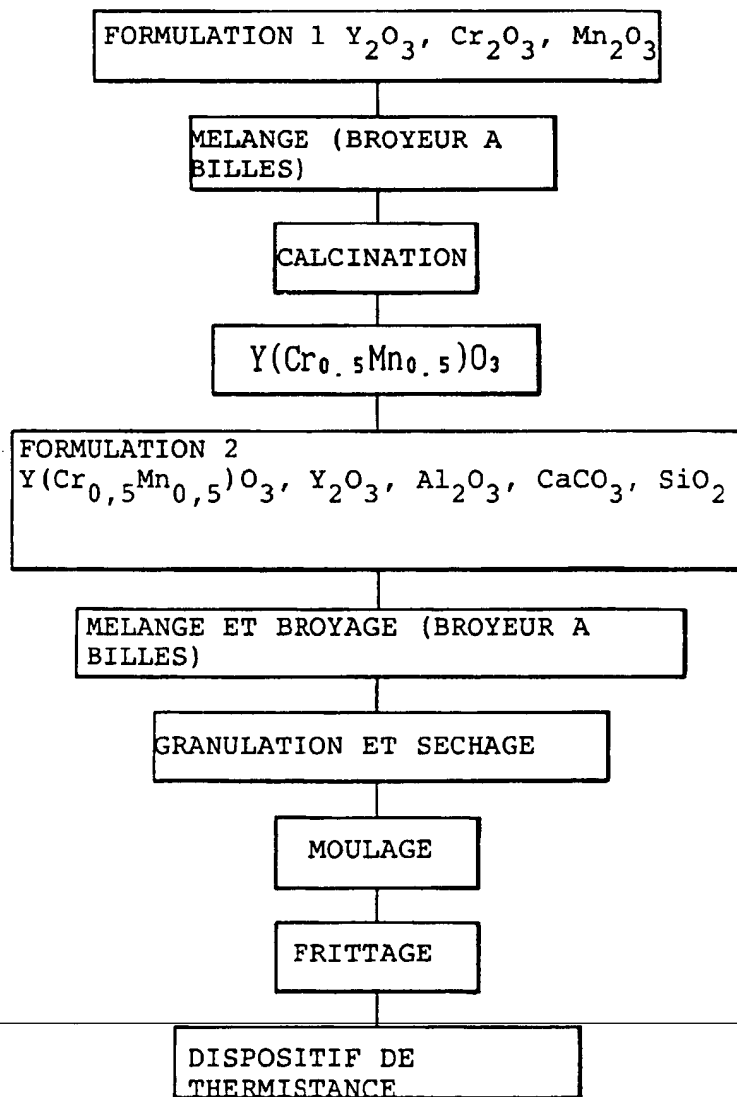
5/28

Fig.7



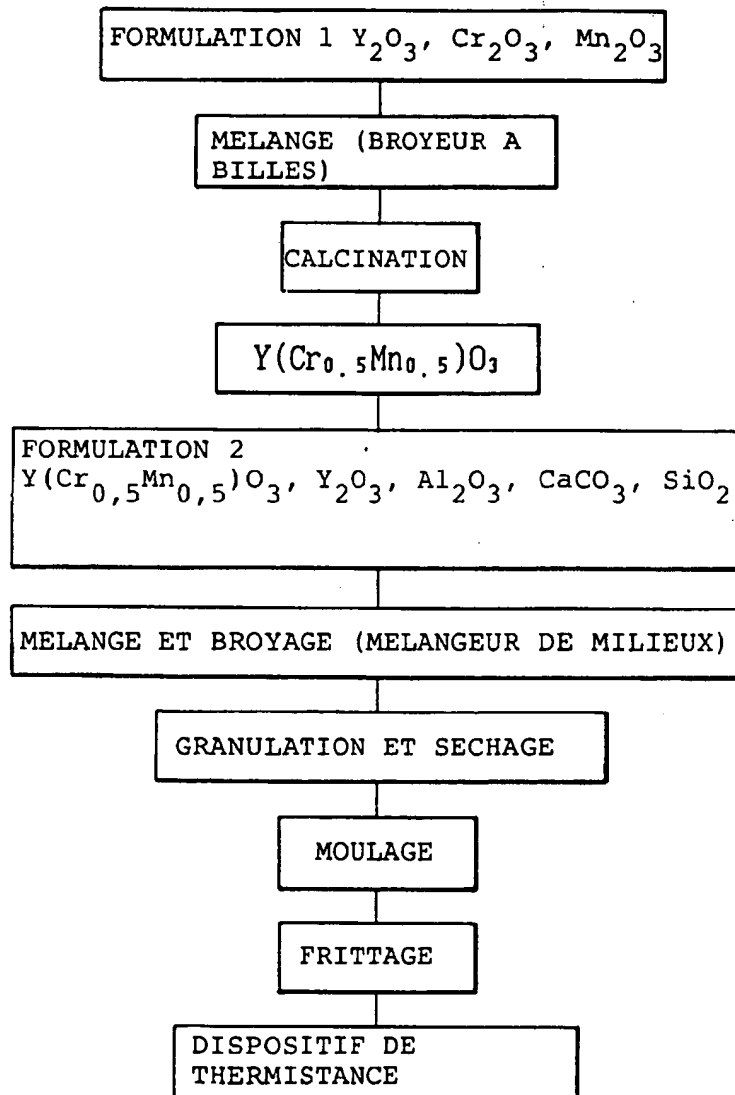
6/28

Fig. 8



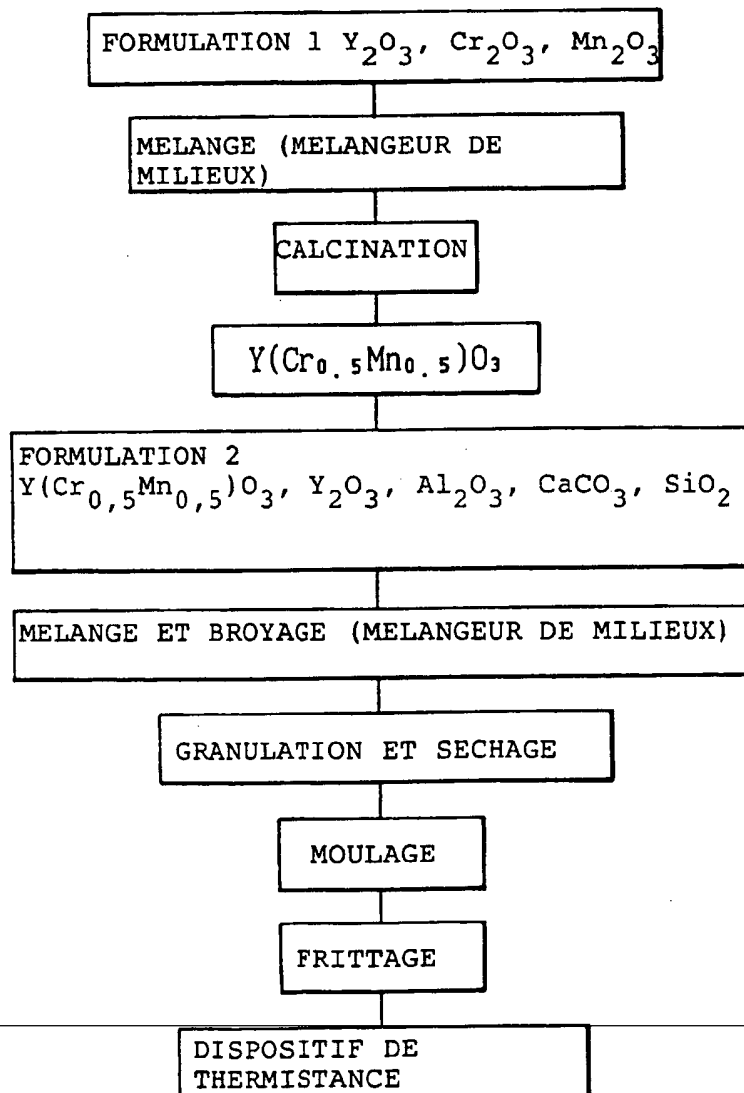
$\frac{7}{28}$

Fig. 9



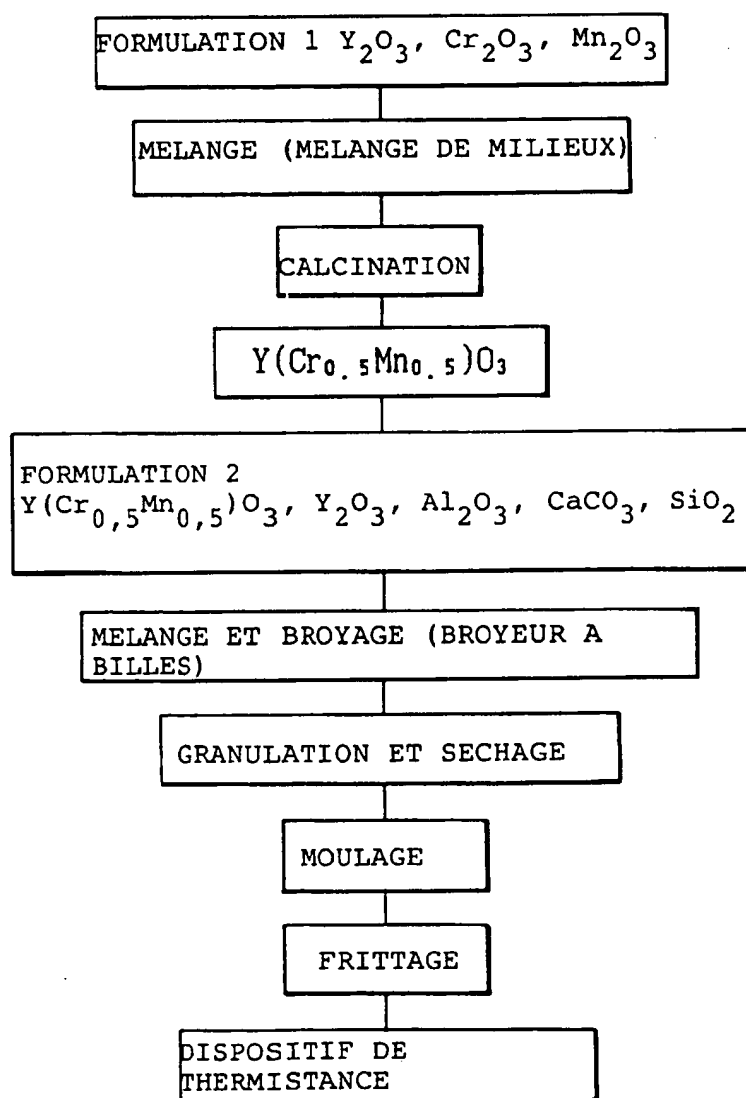
8/
28

Fig.10



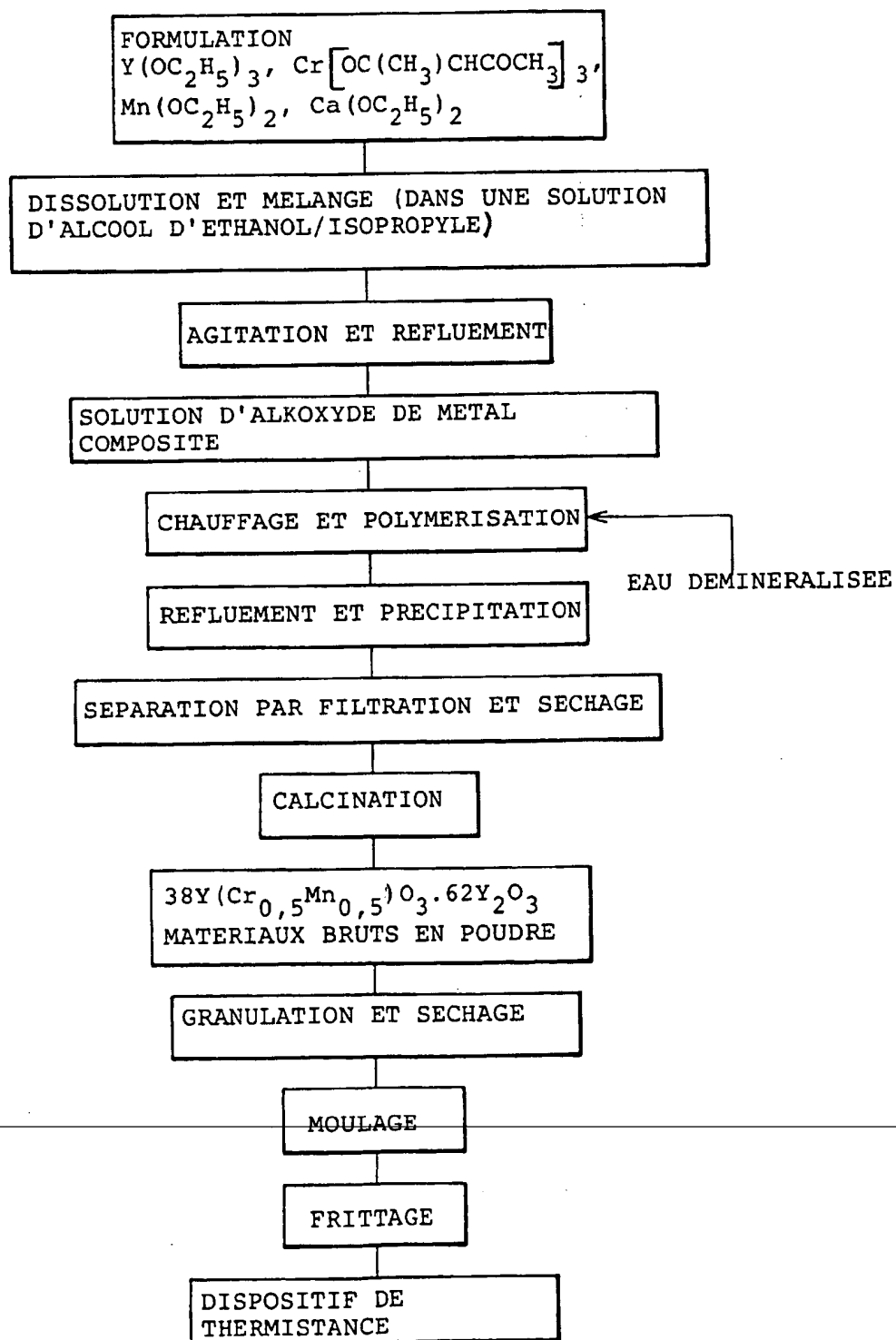
9/28

Fig.11



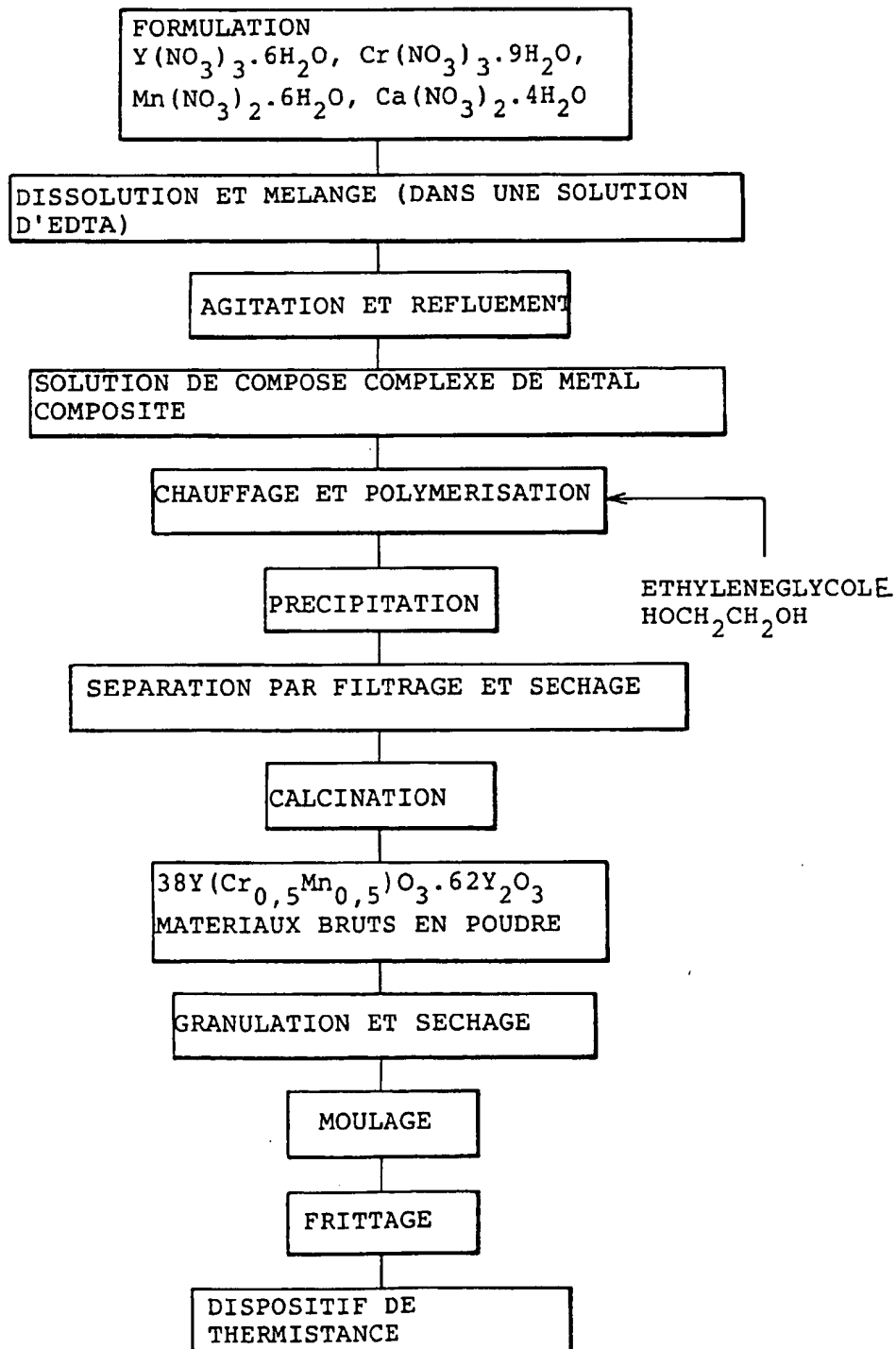
10/28

Fig.12



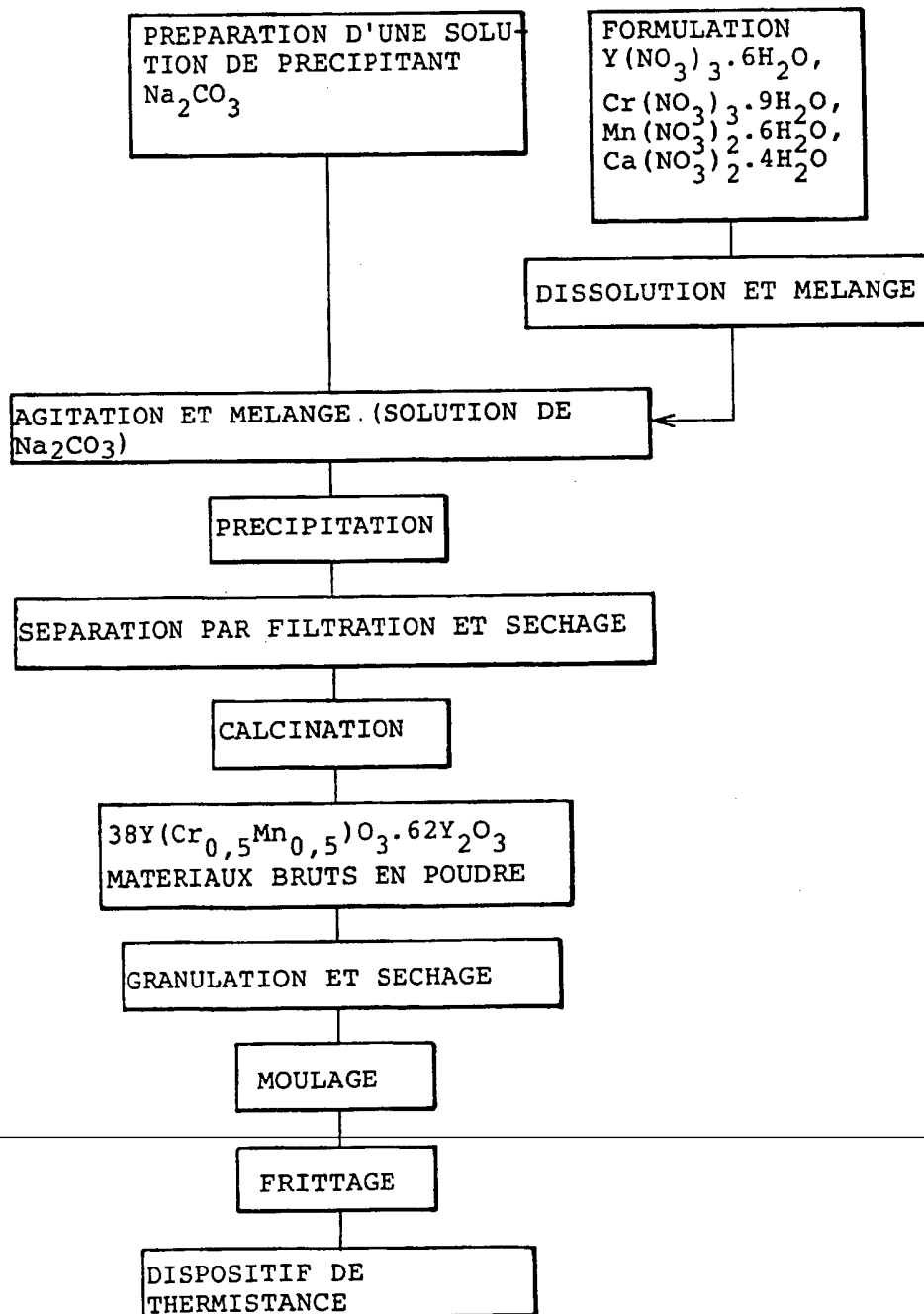
11/28

Fig.13



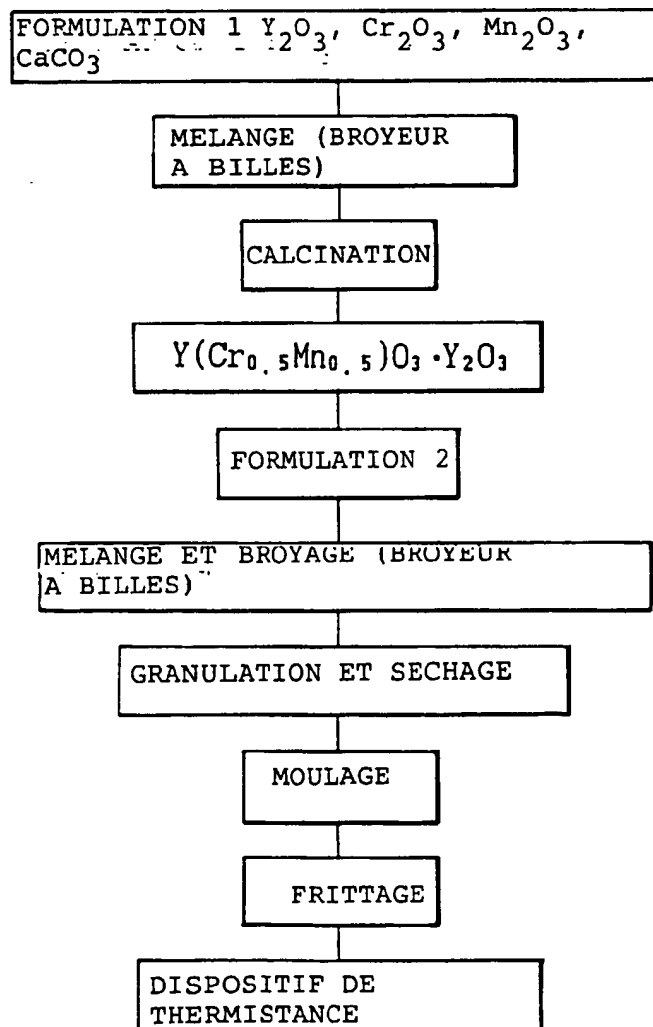
12/28

Fig. 14



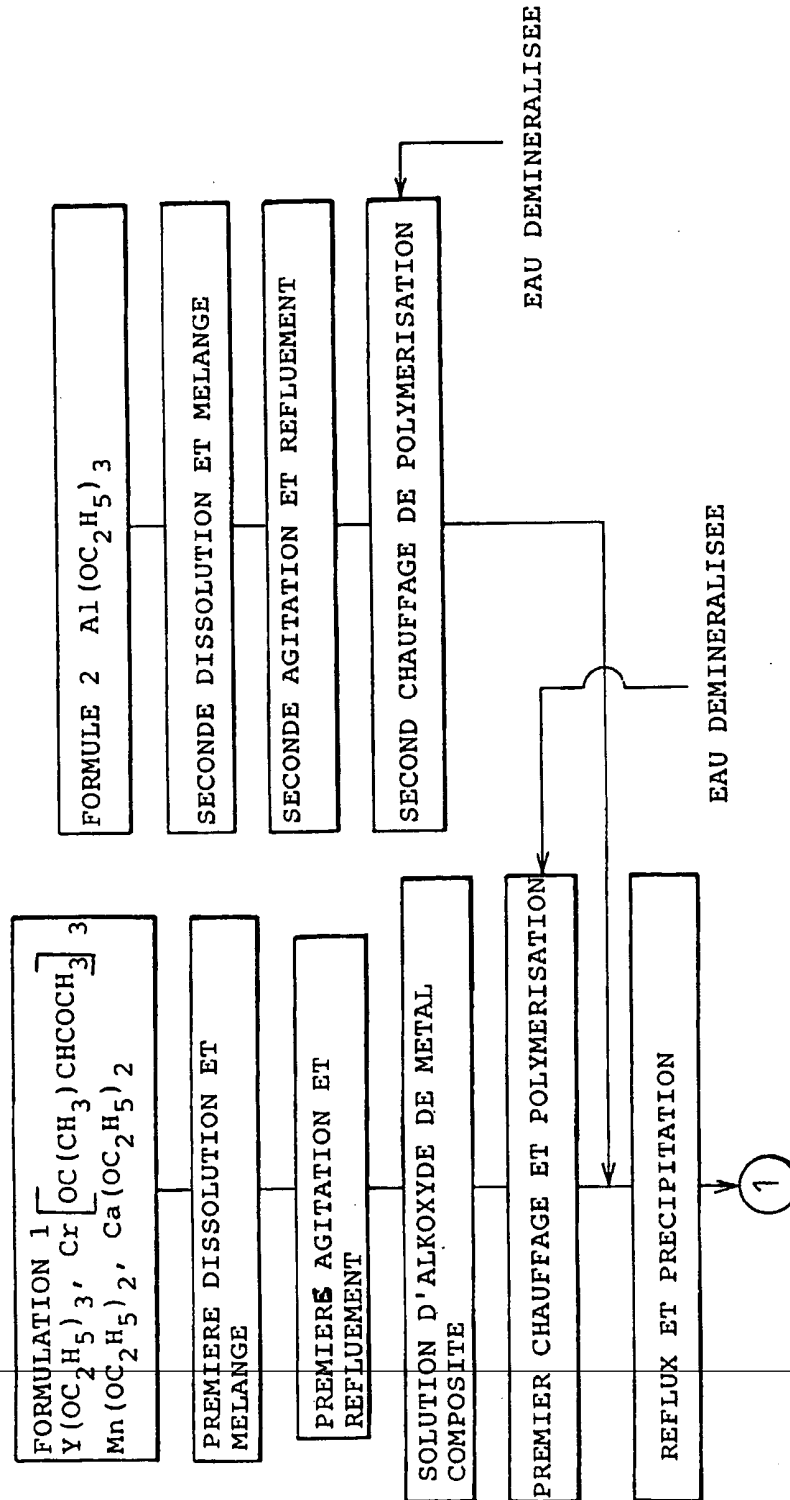
13/
28

Fig.15



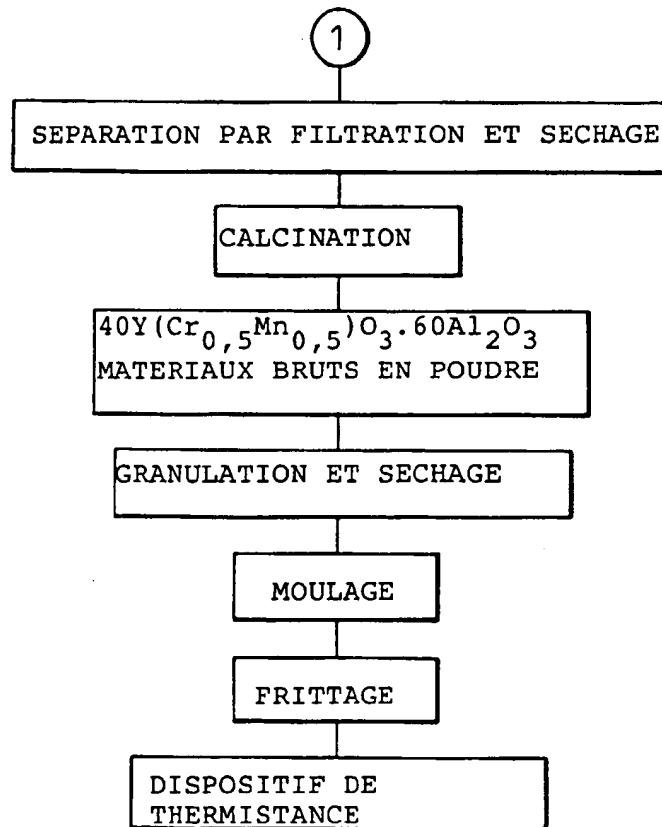
14/28

Fig. 16A



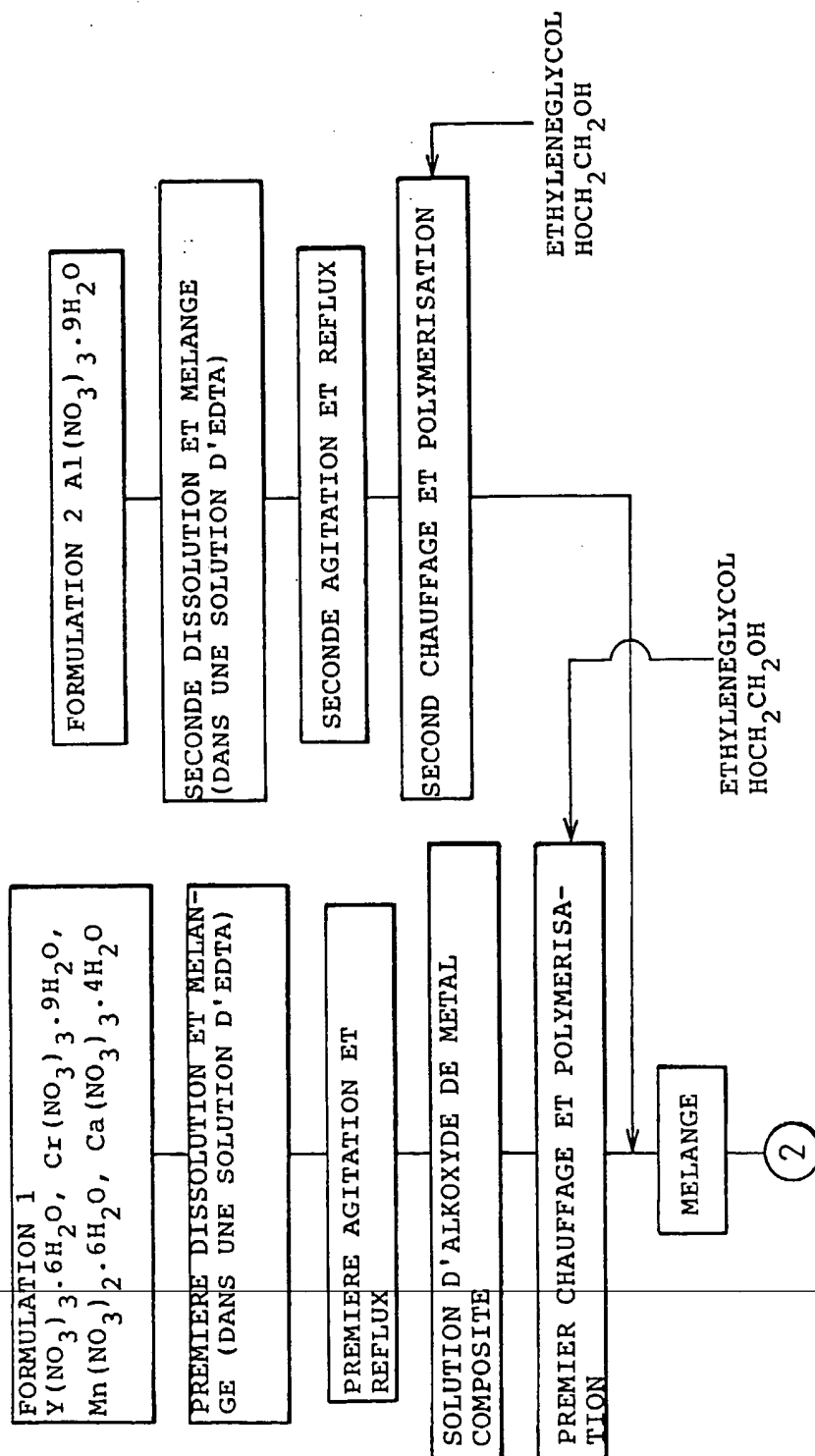
15/
28

Fig.16B



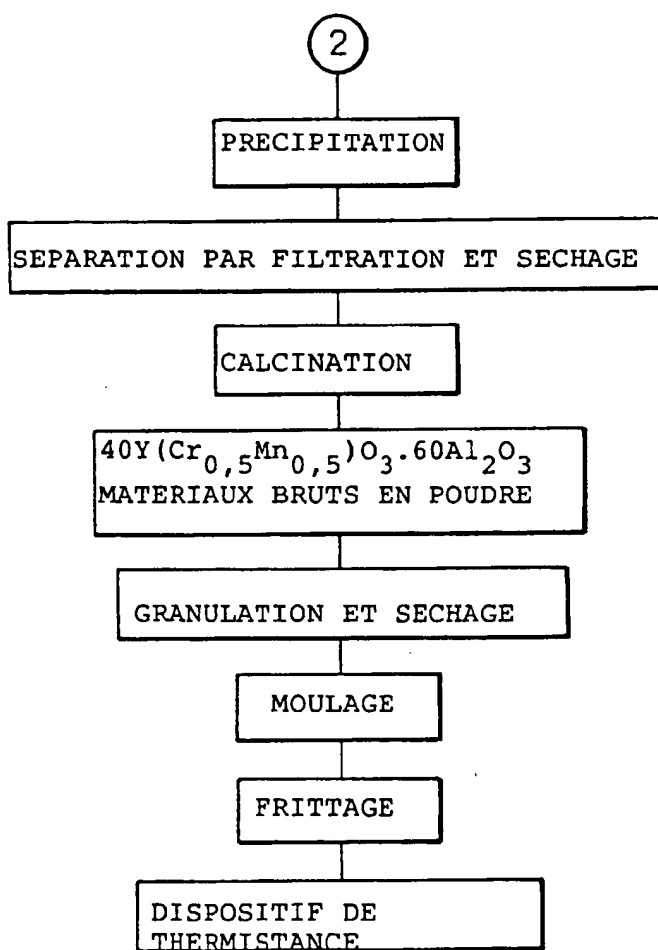
16/28

Fig. 17A



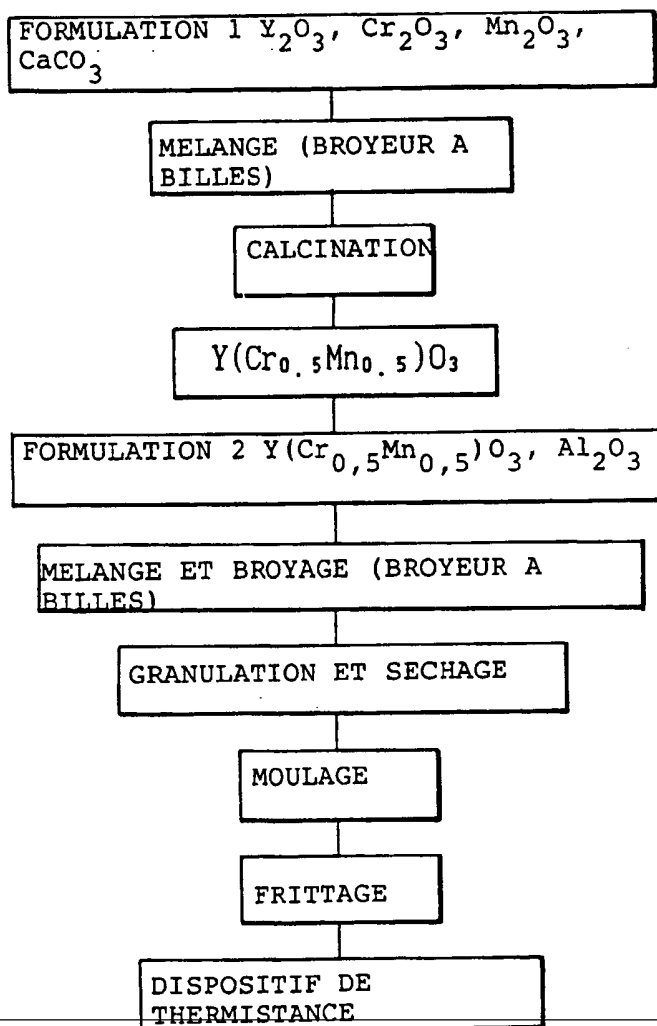
17/28

Fig.17B



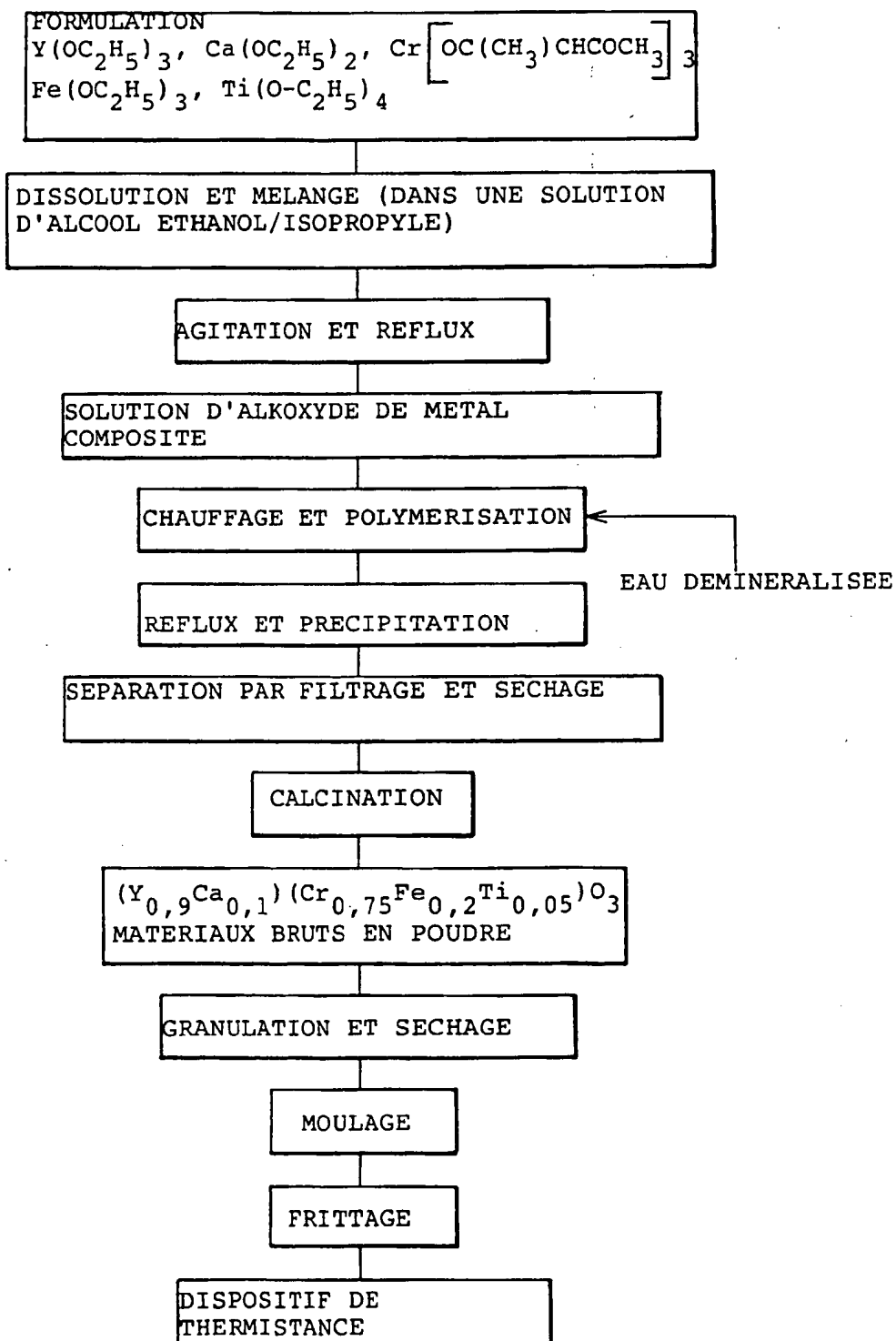
18/
28

Fig.18



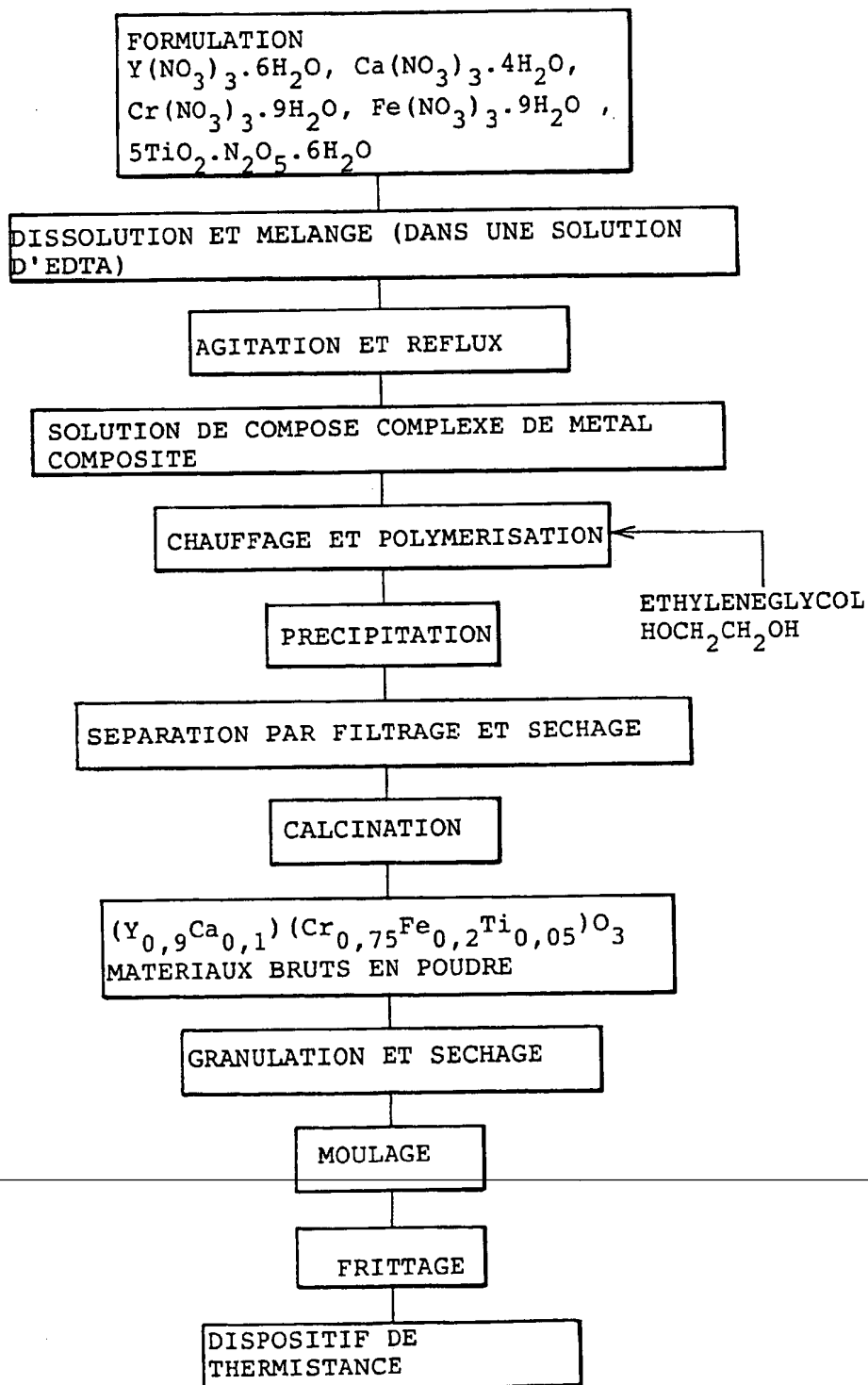
19/28

Fig.19



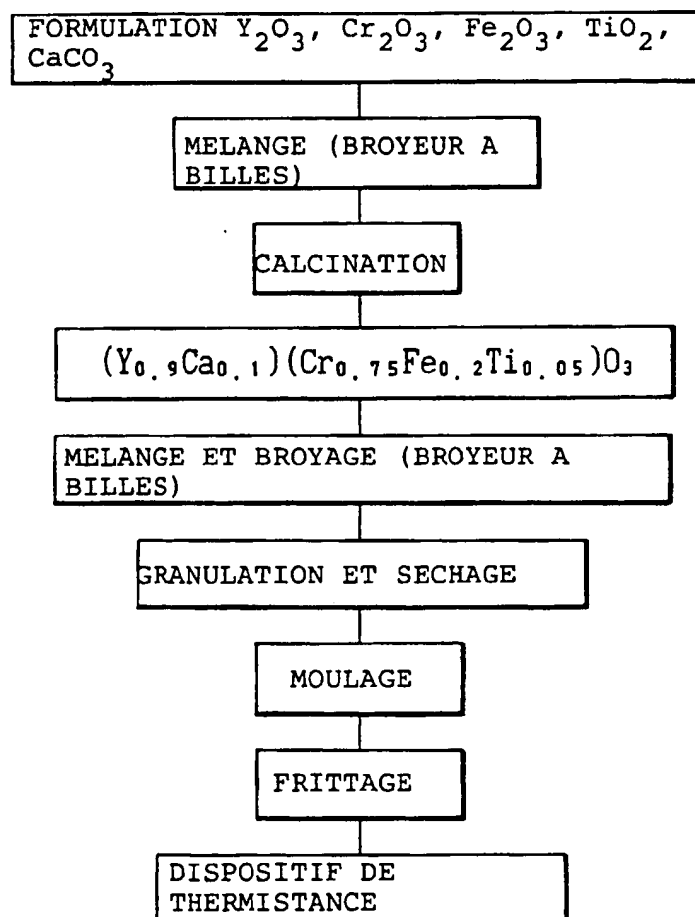
20/28

Fig. 20



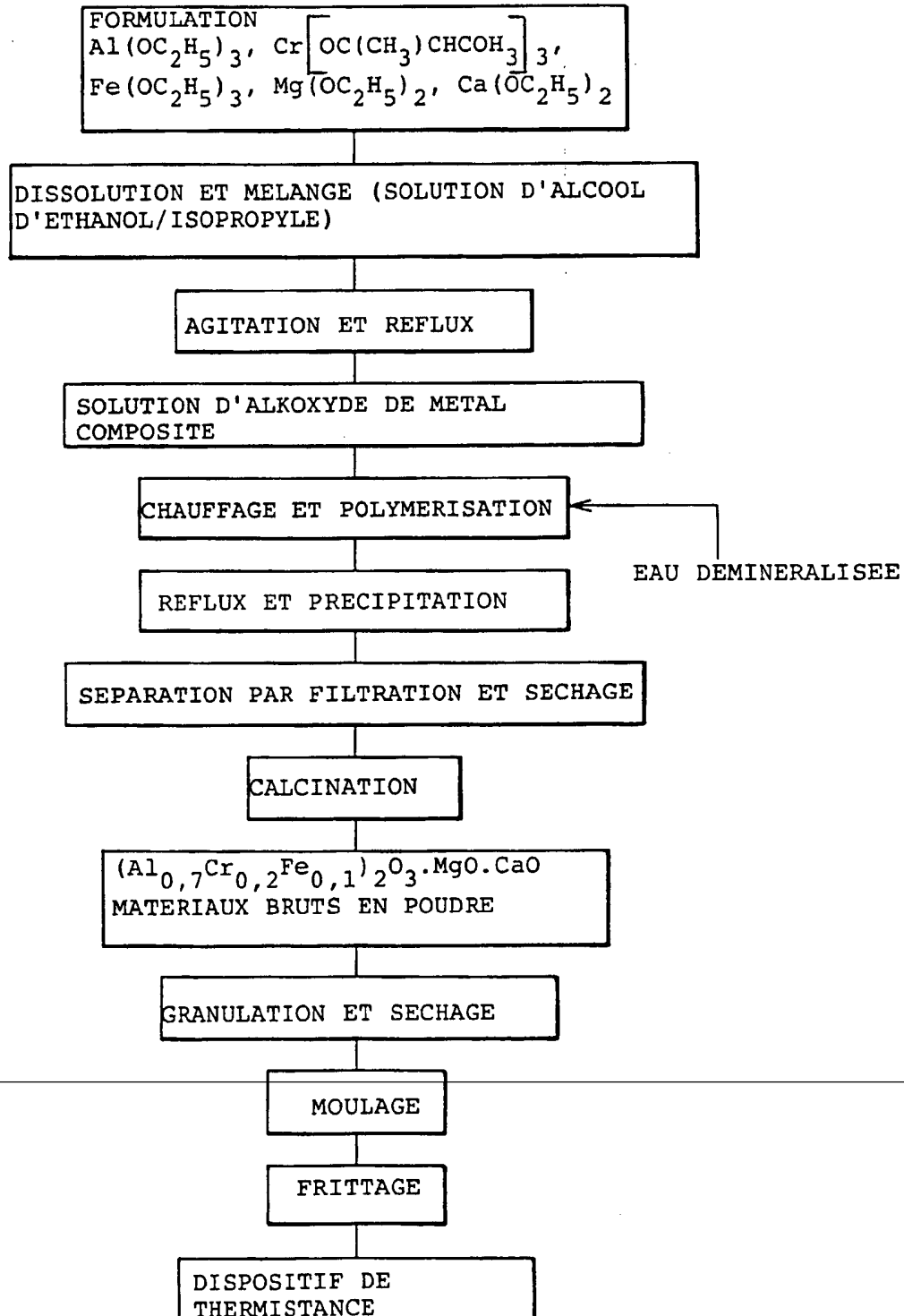
$\frac{21}{28}$

Fig. 21



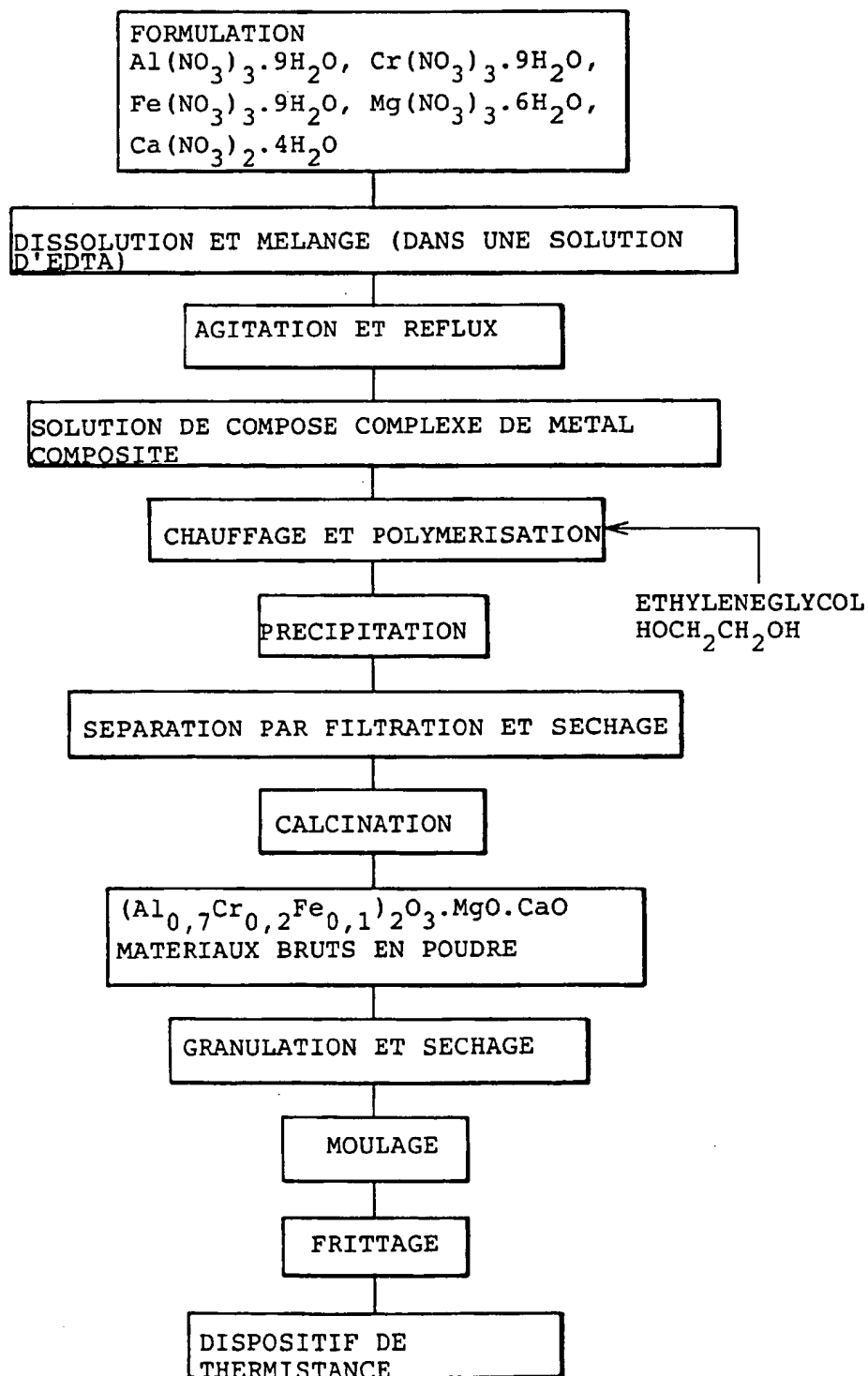
22/28

Fig. 22



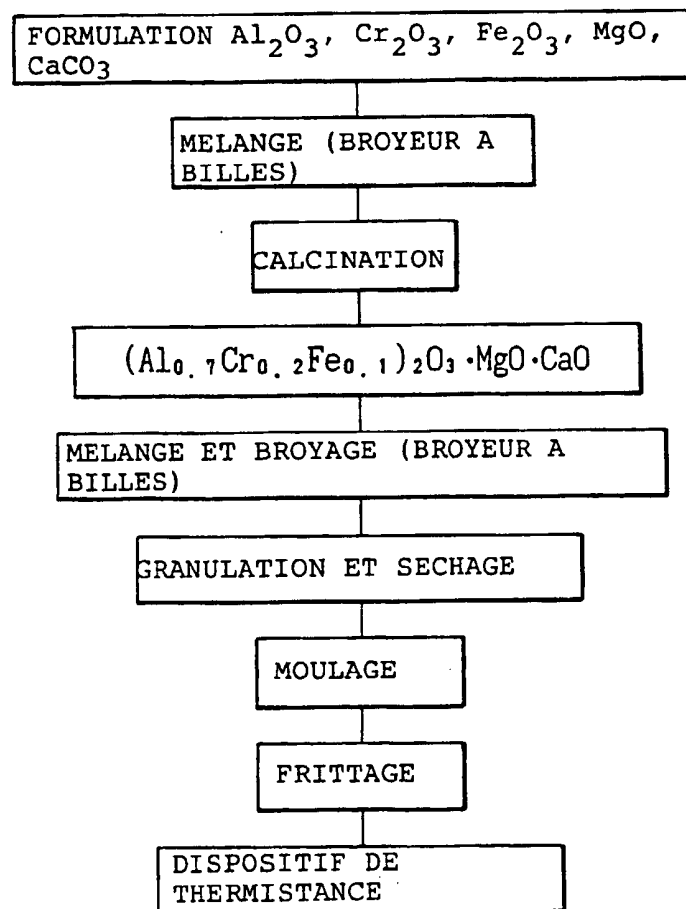
23/28

Fig. 23



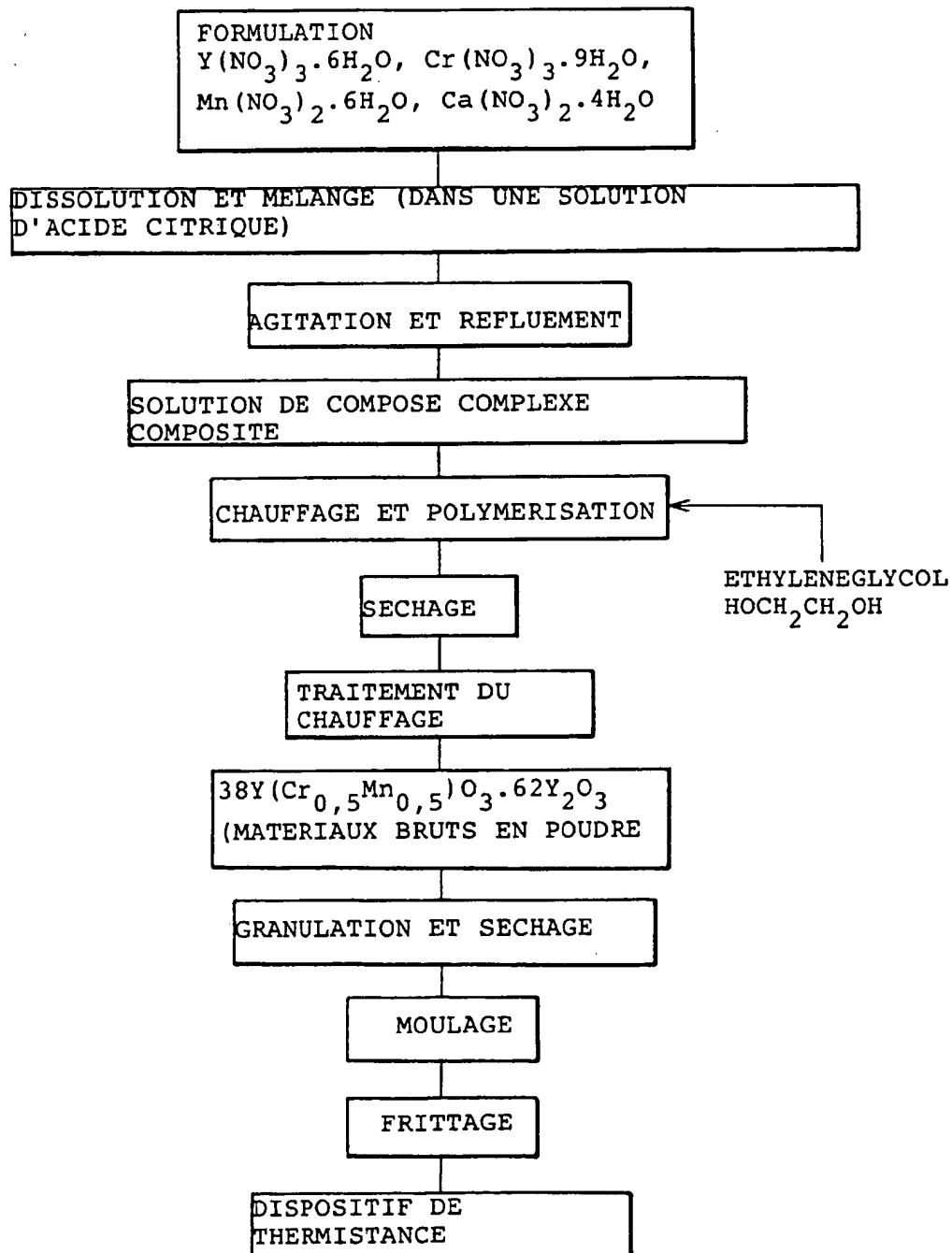
24/28

Fig.24



25/28

Fig. 25



$$\frac{26}{28}$$

Fig. 26

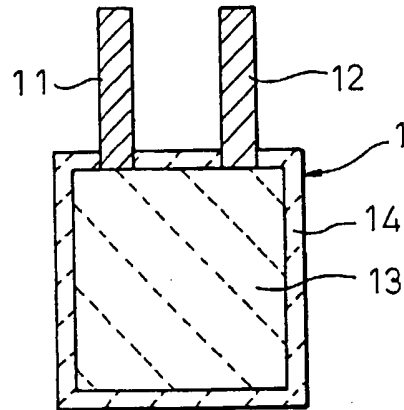


Fig. 27

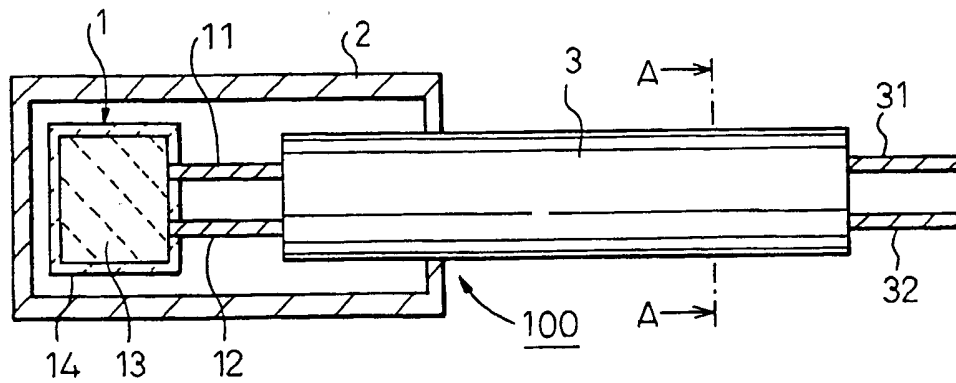
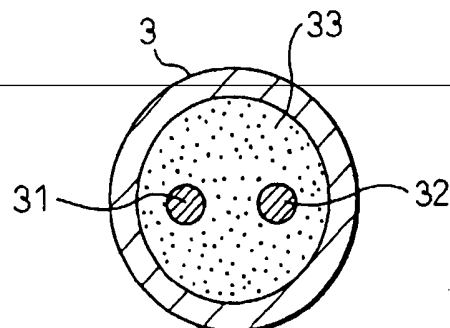
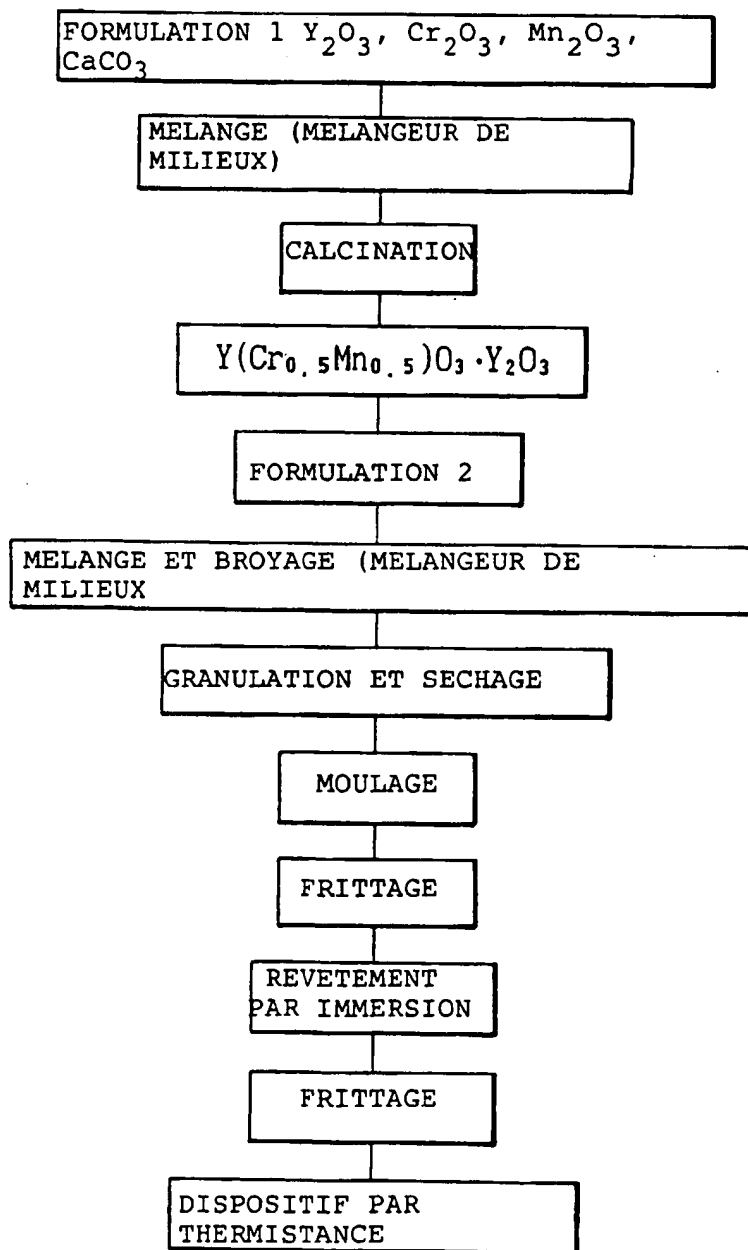


Fig. 28



27/28

Fig. 29



28/
28

Fig. 30

